

„SYNTHESE
ISOELEKTRONISCHER BORANALOGA
PHYSIOLOGISCH WIRKSAMER
ORGANISCHER VERBINDUNGEN“

Dieter Sedlak

1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554007_0050

"SYNTHESE ISOELEKTRONISCHER BORANALOGA
PHYSIOLOGISCH WIRKSAMER ORGANISCHER
VERBINDUNGEN"

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Dieter Sedlak
aus Augsburg

1982

1.Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

2.Berichterstatter: Prof.Dr.F.Eiden

Tag der mündlichen Prüfung: 23.Feb.1982



Das schönste Glück des denkenden Menschen ist,
das Erforschliche erforscht zu haben und
das Unerforschliche ruhig zu verehren

J.W. von Goethe

Für
Karin
und
meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1979 bis Dezember 1981 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Ihm, als meinem Lehrer, danke ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge, sein ständiges Interesse und seine großzügige persönliche Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	
2.	<u>α,ω-Bis(amin-dihydroboranyl)alkane als Analoga zu bisquaternären Ammoniumverbindungen</u>	
2.1.	Pharmakologische Betrachtungen	14
2.2.	Darstellung der Trimethylaminaddukte von α,ω -Bis(dihydroboranyl)alkanen	16
1.	Einleitung	16
2.	Darstellung von α,ω -Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkanen	19
2.1.	Einleitung	19
2.2.	Darstellung von Catecholboran	20
2.3.	Darstellung von 1.8-Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)oktan (<u>32</u>) und 1.10-Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)dekan (<u>33</u>)	22
2.4.	Darstellung von Catecholboran-Trimethylamin (<u>14</u>) und Catecholboran-Triethylamin (<u>35</u>)	23
2.5.	Versuche zur Hydroborierung von 1.7-Octadien mit Catecholboran-Amin (<u>14</u>) bzw. (<u>15</u>)	24
3.	Versuche zur Reduktion der α,ω -Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkane (<u>32</u>) und (<u>33</u>)	24
4.	Versuche zur Darstellung der Trimethylaminaddukte der α,ω -Bis(dihydroboranyl)alkane (<u>36</u>) und (<u>37</u>)	26
5.	Darstellung der α,ω -Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkan-Trimethylaminaddukte	28
6.	"Eintopfsynthese" für α,ω -Bis(trimethylamin-dihydroboranyl)alkane	29
7.	Versuch zur Darstellung des 1.8-Bis(triethylamindihydroboranyl)oktan (<u>41</u>)	31
2.3.	Hydrolyse der α,ω -Bis(trimethylamindihydroboranyl)alkane (<u>36</u>) und (<u>37</u>)	31

2.4.	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	32
1.	Derivate der Benzodioxaborol-Verbindungen	32
2.	Die α,ω -Bis(trimethylamin-dihydroboranyl) alkane	36
2.5.	Infrarot-spektroskopische Untersuchungen	38
3.	Boran-Addukte von Dimethylaminoalkylverbindungen als Analoga des Strukturtyps $[\text{CH}_3\text{NMe}_2\text{-CH}_2\text{X}]^+$	
3.1.	Darstellung von Bora-Dodekamethonium (<u>53</u>)	43
1.	Pharmakologische Aspekte	43
2.	Synthese	43
3.	NMR-spektroskopische Daten	44
3.2.	Darstellung des Bora-Acetylcholins (<u>18</u>)	46
1.	Pharmakologische und biologische Aspekte von Acetylcholin	46
2.	Synthese	50
3.	NMR-spektroskopische Daten	51
3.3.	Darstellung des Bora-Acetamidocholins (<u>44</u>)	51
1.	Pharmakologische Aspekte	51
2.	Synthese	51
3.	NMR-spektroskopische Daten	54
3.4.	Darstellung von Bora-Metacholin (<u>47</u>)	54
1.	Pharmakologische Aspekte	54
2.	Synthese	56
3.	NMR-spektroskopische Daten	56
3.5.	Darstellung von Bora-Suxamethonium (<u>50</u>)	60
1.	Pharmakologische Aspekte ⁴⁹⁾	60
2.	Synthese	61
3.	NMR-spektroskopische Daten	62
3.6.	Darstellung von Bora-Pyridostigmin (<u>55</u>)	62
1.	Pharmakologische Aspekte ⁵⁵⁾	62
2.	Synthese	62
3.	NMR-spektroskopische Daten	65
3.7.	Chemisches Verhalten der dargestellten BH_3 -Addukte .	65

3.8.	Infrarot-spektroskopische Untersuchungen	68
4.	Versuche zur Darstellung von Trimethylamin-acetoxy- methylboran (Bora-Acetylcholin) (<u>17</u>)	
4.1.	Einleitung	72
4.2.	Substitutionsreaktionen an vierfach-koordinierten Boranaddukten	77
1.	Reaktion von Trimethylamin-iodboran mit Alkyl- lithiumverbindungen	77
1.1.	Reaktion von Trimethylamin-iodboran mit n- Butyllithium	80
1.2.	Reaktion von Trimethylamin-iodboran mit Phenylthiomethylolithium	83
2.	Reaktion von BH_3 -Donor-Verbindungen mit Alkyl- lithiumverbindungen	84
2.1.	Einleitung	84
2.2.	Versuche zur Reaktion von Alkylolithiumver- bindungen mit Dimethylsulfid-boran	86
2.2.1	Reaktion von n-Butyllithium mit BH_3-SMe_2	86
2.2.2	Reaktion von n-Butyllithium-DABCO-Komplex mit Dimethylsulfid-boran	88
2.2.3	Reaktion von n-Butyllithium-TMEDA-Komplex mit Dimethylsulfid-boran	90
2.2.4	Folgerung	91
2.3.	Die Reaktion von Alkylolithiumverbindungen mit Trimethylamin-boran	92
2.3.2	Reaktion von tert.-Butyllithium mit Trimethyl- aminboran	99
2.3.3	Reaktion von iso-Propyllithium mit Trimethyl- aminboran	100
2.3.4	Reaktion von Trimethylamin-alkylboran mit n- BuLi	101
2.3.5	Zusammenfassung	102

4.3.	Darstellung von Trimethylamin-methylthiomethylboran (<u>93</u>)	103
1.	Darstellung von Lithium-methylthiomethyl-trihydridoborat (<u>83</u>)	103
2.	Versuche zur Isolierung von Trimethylamin-methylthiomethylboran (<u>93</u>)	108
3.	Darstellung von dimerem Methylthiomethylboran (<u>94</u>)	110
4.4.	Darstellung und Reaktion von Dimethyl(trimethylaminborylmethyl)sulfoniumiodid (<u>95</u>)	115
1.	Isolierung von (<u>95</u>)	115
2.	Substitutionsreaktionen an (<u>95</u>)	116
4.5.	Zusammenfassung und Ausblick	119
5.	<u>Synthese von Lithium-alkyltrihydridoboraten</u>	
5.1.	Einleitung	121
5.2.	Darstellung von Lithium-isopropyltrihydridoborat (<u>96</u>)	122
5.3.	Darstellung von Lithium-n-butyltrihydridoborat (<u>86</u>)	124
5.4.	Darstellung von Lithium-tert.-butyltrihydridoborat (<u>92</u>)	125
5.5.	Darstellung von Lithium-phenyltrihydridoborat (<u>106</u>) und Lithium-benzyltrihydridoborat (<u>89</u>)	131
5.6.	NMR-spektroskopische Untersuchungen	132
1.	¹³ C- und ¹¹ B-chemische Verschiebungen	132
2.	Kopplungskonstanten	142
3.	¹ H-chemischen Verschiebungen	146
5.7.	Infrarotspektroskopische Daten	146
6.	<u>Experimenteller Teil</u>	149
7.	<u>Anhang</u>	
7.1.	Analyse des ¹ H-NMR-Spektrums von 2-Acetoxy-3-dimethylaminopropan (<u>46</u>)	191

7.2.	Analyse des ^1H -MNR-Spektrums von Borametacholin (<u>47</u>)	195
7.3.	Versuche zur Darstellung boranaloger Aminosäuren ...	199
1.	Einleitung	199
2.	Versuche zur Darstellung von Bora-phenyl- alanin (<u>141</u>)	202
2.1.	Darstellung von Trimethylamin-benzylboran (<u>91</u>)	202
2.2.	Reaktion von Trimethylamin-benzylboran (<u>91</u>) mit Iod	204
2.3.	Nukleophile Substitution an Trimethylamin- benzylhydridiodoboran (<u>146</u>)	209
2.4.	Reaktion von Trimethylamin-benzylboran mit ICN und HCN	211
2.5.	NMR-spektroskopische Untersuchungen	212
3.	Versuche zur Darstellung von Bora-Valin (<u>143</u>)	214
3.1.	Darstellung von Trimethylamin-isopropylboran (<u>159</u>)	214
3.2.	Reaktion von Trimethylamin-isopropylboran (<u>159</u>) mit ICN	214
7.4.	Experimenteller Teil zu 7.3.	216
	Zusammenfassung der Ergebnisse	220
	Literaturverzeichnis	226
	Dank	
	Lebenslauf ,	

Verwendete Abkürzungen

Me	Methyl	IR	Infrarot
Et	Ethyl	ν	Wellenzahl
Bu	Butyl	w	schwach (bei IR)
Prop	Propyl	m	mittelstark
Ph	Phenyl	s	stark
R,R'	Alkyl	sh	Schulter
Ac	Acetyl		
ΔT	Erhitzen		
RT	Raumtemperatur		
LM	Lösungsmittel		
TMEDA	Tetramethylethyldiamin		
DABCO	2.2.2-Diazabicyclooktan		
TMS	Tetramethylsilan		
h	Stunden		
min	Minuten		
d	Tage		
ber.	berechneter Wert		
gef.	gefundenener wert		
Lit.	Literatur		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance		
$\delta, \Delta\delta$	chem. Verschiebung, Änderung der chem. Verschiebung.		
J	Kopplungskonstante		
s	Singulett (bei NMR)		
d	Dublett		
t	Triplett		
q	Quartett		
quin	Quintett		
m	Multiplett		

1. Einleitung und Aufgabenstellung

An sich ist der Einsatz borhaltiger Verbindungen in der Pharmazie keine Neuheit. Schon ziemlich lange wird Borsäure zur innerlichen und äußerlichen Behandlung verwendet. Wäre es dabei geblieben, hätte das Bor seine pharmazeutische Rolle bald ausgespielt, da mittlerweile doch auf dieses Element zurückgehende toxische Eigenschaften nachgewiesen wurden.¹⁾ Daß der Buchstabe "B" dennoch nicht aus arzneimittelchemischen Formeln verschwand, ist in der Hauptsache drei Faktoren zuzuschreiben:

1. Verwendung von Borverbindungen im Zuge einer Gehirntumor-Bestrahlungstherapie
2. Entdeckung des borhaltigen Antibiotikums Boromycin
3. Synthese von metabolisch wirksamen Borverbindungen

Bereits 1936²⁾ wurde erkannt, daß das ^{10}B -Isotop, das mit einer Häufigkeit von ca. 20 % neben dem ^{11}B -Isotop auftritt, auf Grund seiner Eigenschaft als uu-Kern einen extrem großen Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen besitzt. Dieser übertrifft den der anderen Elemente wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff um mehrere Zehnerpotenzen. Es läuft folgende Kernreaktion ab:



Da thermische Neutronen gewebeunschädlich sind und der Wirkungsradius dieses Prozesses auf ca. 9μ begrenzt ist, also im Größenbereich einer roten Blutzelle liegt, können durch die freiwerdende Energie selektiv Zellen zerstört werden, wenn es gelingt, in ihnen ^{10}B -haltige Moleküle anzureichern. Für eine Behandlung nach dieser Methode haben sich folgende Punkte als wichtig erwiesen^{3,4}):

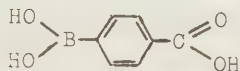
- a) intravenöse Verabreichung, da eine direkte Injektion ins Tumorgewebe zu keiner homogenen Verteilung führt
- b) genügende Wasserlöslichkeit der verwendeten Substanzen, möglichst bei physiologischem pH-Wert
- c) chemische und biologische Stabilität
- d) niedrige Toxizität
- e) hoher Borgehalt, da ca. 50 mg Bor/kg Tumorgewebe notwendig sind
- f) ein hohes Verhältnis des Borgehalts von Tumor zu Normalgewebe
- g) zusätzliche metabolische Funktionen der Verbindungen, z.B. im Zuge eines potentiellen Einbaus in Chromosomenmaterial

Dazu hat man eine Vielzahl mehr oder weniger sinnvoller, borhaltiger Verbindungen dargestellt und geprüft, von denen im Endeffekt nur zwei auf Grund der unter a-g aufgeführten Einschränkungen zur klinischen Anwendung kamen, nämlich Natrium-

perhydrodecaboranat (1) und p-Carboxyphenylboronsäure (2)



1



2

Betrachtet man eine Übersicht aller derartiger Verbindungen, so findet man fast nur Borsäurederivate, da bis zu diesem Zeitpunkt die Synthese anderer, stabiler bororganischer Substanzen große Schwierigkeiten bereitete.

1967 ⁵⁾ gelang es, aus dem Stamm *Streptomyces antibioticus* ein borsäurehaltiges Antibioticum, das "Boromycin" zu isolieren. Dabei ist ein Valinrest nicht wie zuerst vermutet über die Aminogruppe komplex an das Bor gebunden, sondern es liegt, wie die Röntgenstrukturanalyse ⁶⁾ zeigte, ein Borat-Diol-Komplex vor. 1977 wurde ein weiteres borhaltiges Antibioticum, das "Aplasmomycin", gefunden und isoliert ^{121,122)}.

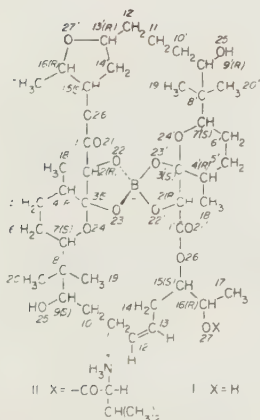
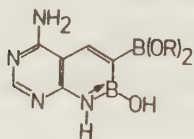


Abb.1 Struktur von Boromycin

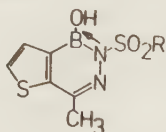
(Die Strukturanalyse wurde an I durchgeführt, nachdem Valin von II hydrolytisch abgespalten war)

Der Ausgangspunkt für die gezielte Synthese metabolisch wirksamer Borverbindungen war, wie schon unter 1g) erwähnt, die mögliche Verwendung bei der Tumorthherapie. Im Laufe der Jahre stellte man bei einigen Verbindungen verschiedenartige physiologische Wirkungen fest. Intensiv geforscht wird auf diesem Gebiet jedoch erst seit ungefähr zehn Jahren, als die Organo-Borchemie einen beträchtlichen Aufschwung erlebte. Man versuchte nun, gezielt C-Atome in einem biologisch signifikanten Molekül durch B-Atome zu ersetzen.

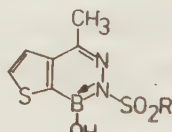
D.S.MATTESON gelang es einige B-Substituierte Pyrimidin- bzw. Purinanaloge (4) darzustellen, die jedoch keine feststellbare biologische Aktivität zeigten⁷⁾.



(4)



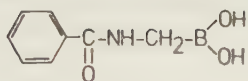
(5)



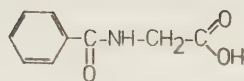
(6)

S.GRÖNOWITZ erzielte jedoch Erfolge mit B-haltigen Heterocyclen (5,6), die abhängig vom Substituenten verschiedene antibakterielle Aktivitäten zeigten¹⁵⁾.

R.N.LINDQUIST synthetisierte 1977 ein Boranalogon (7) zur Hippursäure (8), das einer echten Analogie schon ziemlich nahe kommt⁸⁾.



7



8

Erstmals wurden damit auch kinetische Untersuchungen am Enzym α -Chymotrypsin durchgeführt. (7) erwies sich als starker kompetitiver Inhibitor des Enzyms auf Grund der Analogie im Übergangszustand⁸).

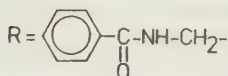
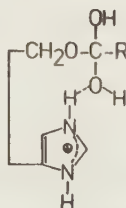
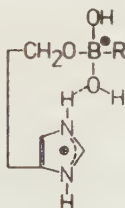
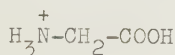
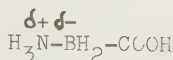


Abb.2 Vergleich der aktivierten Komplexe von α -Chymotrypsin mit Hippursäure und dessen Boranalogon

Den größten Erfolg bisher verzeichnete B.F.SPIELVOGEL, dem es nach einigen Jahren Vorarbeit 1980 gelang, ein isoelektro-
nisches und isosteres Boranalogon (9) der Aminosäure Glycin
(10) zu synthetisieren⁹). Schon zuvor hatte er mit der Dar-
==

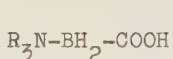


10



9

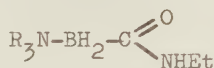
stellung der Betainanaloga (11-13) Aufsehen erregt, da diese bei bestimmten Tumorarten wachstumshemmend wirken¹⁰⁻¹²).



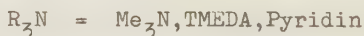
11



12



13

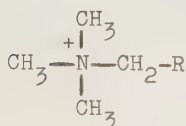


Verallgemeinert ausgedrückt verwendet SPIELVOGEL die Analogie isoelektronischer Einheiten $C-N^+$ und $B-N$ zur Darstellung biologisch aktiver Borverbindungen.

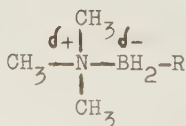
Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, neue, sinnvolle und stabile Boranaloga zu bekannten Pharmaka oder natürlich auftretenden Stoffen zu finden und zu synthetisieren.

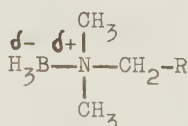
Dafür boten sich vor allem die Substanzen an, die das Neurotransmittersystem und davon den cholinergen Teil (somatisches System, alle präganglionären Fasern des vegetativen Systems und die postganglionären Fasern des Parasympathikus) beeinflussen. Sie besitzen fast alle die allgemeine Struktur (14), wozu sich sofort zwei Möglichkeiten einer Boranalogie (15,16) anbieten.



14

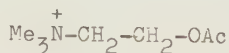


15

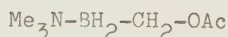


16

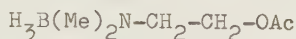
Dabei waren vor allem die Boranaloga (17,18) als Modelle des eigentlichen Neurotransmitters Acetylcholin (19) von Interesse.



19



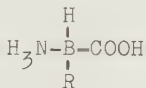
17



18

Dazu mußte für die Synthese von (17) eine vollkommene neuartige Strategie entwickelt werden, da bisher die Darstellung von Aminaddukten von Methylidihydroboranen, die am Methyl-Kohlenstoffatom einen leicht nukleophil verdrängbaren Substituenten tragen, nicht gelang.

Weiter sollte untersucht werden, ob es nicht möglich ist, Boranaloga von höheren Aminosäuren (19) herzustellen, die nach der Synthesestrategie von B.F.SPIELVOGEL mit Ausnahme des Glycinanalogen (20) nicht zugänglich sind.



R ≠ H ≙ 19

R = H ≙ 20

Anwendungsmöglichkeiten und biochemische Betrachtungen

Bei einer derartigen Aufgabe ist es zweckmäßig einige teoretische Betrachtungen voranzustellen, wie Amin-Borane des aufgezeigten Typs in Wechselwirkung mit einem Rezeptor treten können, d.h. zu welchen Zwecken man sie eventuell in der Pharmakologie oder Biochemie einsetzen könnte.

Als erstes stellt sich die Frage, was in der Nähe oder am entsprechenden Rezeptor eines Proteins, das sonst eine quartäre Ammoniumgruppe bindet, mit einer Amin-Borangruppe geschieht. Die quartäre Ammoniumgruppe muß man sich als positiv geladenen Kopf des Moleküls vorstellen, der seinen negativ geladenen Acceptor im aktiven Zentrum des Proteins suchen muß. Der sterisch zwar kaum anders aufgebaute Amin-Borankopf des boranalogen Moleküls unterscheidet sich aber beträchtlich in einem Punkt vom C-Analogon. Denn die partielle positive Ladung am Stickstoff kann nur zu Gunsten einer negativen Partialladung am Bor entstehen, was gleichbedeutend mit einem permanenten Dipölmoment ist. Dies bedeutet, daß das Molekül in seiner Orientierung bei der Anlagerung an einen negativen Rezeptor eingeschränkt ist, während das C-Analogon mit seiner quartären Ammoniumgruppe mehr Freiheiten hat. Außerdem ist die potentielle Energie einer Ion-Dipol-Wechselwirkung umgekehrt proportional zum Abstand, und zwar mit $U \sim 1/r^4$, während bei einer reinen Ion-Ion-Wechselwirkung $U \sim 1/r$ ist, was bedeutet, daß bei gleichem Abstand die Wechselwirkung zwischen Dipol und Ion wesentlich geringer ist als zwischen zwei Ionen.

Was beim ersten Betrachten als Nachteil erscheint, kann in der pharmakologischen Funktion durchaus von Vorteil sein. Durch das Dipolmoment im Boranalogon ergibt sich nämlich möglicherweise eine erhöhte Enzymspezifität. Da viele Enzyme eine hohe Stereospezifität besitzen, die sogar soweit gehen kann, daß zwischen zwei gleichen Substituenten an einem nicht asymmetrischen C-Atom unterschieden werden kann, ist es denkbar, daß z.B. das Bora-Acetylcholin (17,18) nur mehr von der unspezifischen Cholinesterase hydrolysiert wird oder im Extremfall auch gar nicht mehr. Nimmt man nämlich folgende Orientierung des Acetylcholins im aktiven Zentrum der Esterase an (Abb. 3), so ist dies beim Bora-Acetylcholin (18) nicht mehr möglich, und zwar auf Grund der Richtung des Dipolmoments. Es bleibt nur die Orientierung, die die N-Methylengruppe mit als Fixpunkt mit einer positiven Partialladung nimmt (Abb. 4).

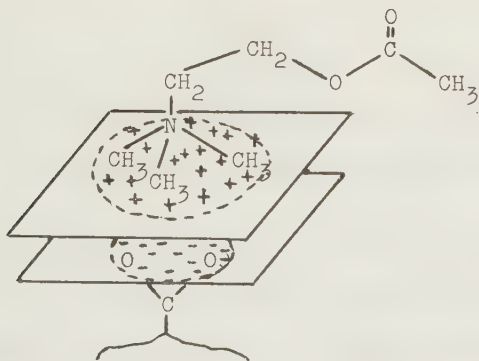


Abb. 3

Stark vereinfachte Darstellung der Orientierung von Acetylcholin am Rezeptor

asp/glu-Rest des
Rezeptors

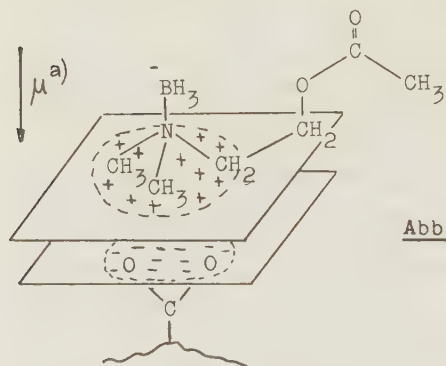


Abb.4

Mögliche Orientierung von Bore-Acetylcholin (18) am Rezeptor in Abhängigkeit vom Dipolmoment

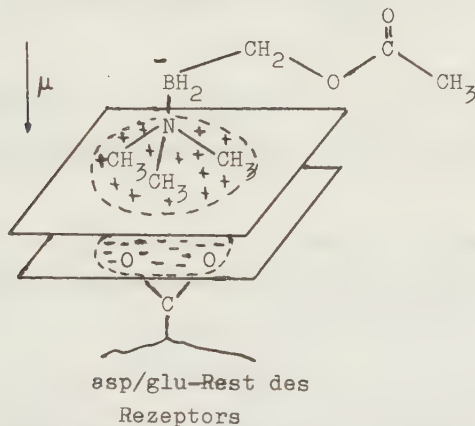
asp/glu-Rest des
Rezeptors

- a) Die genaue Richtung des Dipolmoments wird etwas von der angegebenen abweichen, da die B-N Bindung nicht ganz symmetrisch substituiert ist

Liegt diese Orientierung (Abb. 4) in natura vor, dann sollte das Bore-Acetylcholin (18) auch von der spezifischen Acetylcholinesterase hydrolysiert werden. Was nicht vorhersehbar ist, ist das Verhalten der BH_3 -Gruppe am Protein. Im ungünstigsten Falle liegt der negative Rezeptor in einer tiefen Einbuchtung der Proteinstruktur und gegenüber der BH_3 -Gruppe tritt eine weitere negative Ladung auf, was zu einer Abstossung von (18) führen kann.

Generell könnte man durch diese durch das Dipolmoment hervorgerufene Restriktion bei der Enzym-Substrat-Wechselwirkung Aussagen über die molekulare Orientierung bei der Anlagerung von Biomolekülen an Enzymen machen. Ideal ist in diesem Zusammenhang die Kombination mit dem Bora-Acetylcholin (17), das nur diese Orientierung zulässt (Abb. 5),

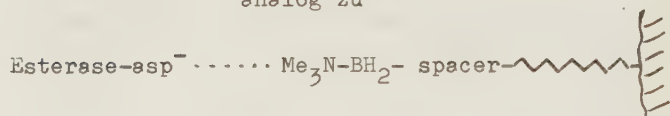
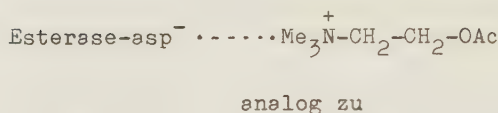
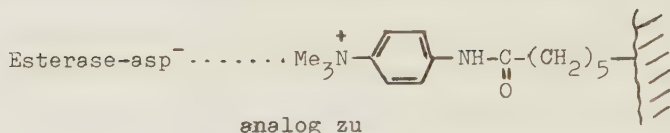
Abb.5 Mögliche Orientierung von Bora-Acetylcholin (17) am Rezeptor in Abhängigkeit vom Dipolmoment



welche wieder der ursprünglichen beim Acetylcholin (Abb. 3) entspricht.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für derartige Boranaloga könnte auch die Affinitätschromatographie sein. Acetylcholinesterase lässt sich z.B. dadurch mit einer wesentlich größeren Ausbeute als auf dem normalen Weg isolieren. Als Affinitätslabel wird dabei folgende Gruppe verwendet:

Enzym - Wechselwirkung - Spacer - Herz



Eventuell kann man auch hier spezifisch bestimmte Enzyme isolieren, wenn die Bindung Dipol-Aminosäureanion hinreichend stabil ist.

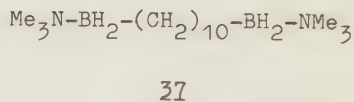
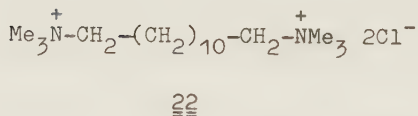
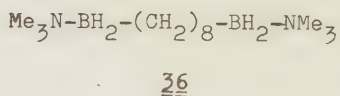
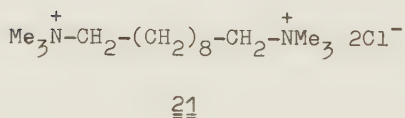
Ein immer interessantes Verwendungsgebiet stellt die ^{10}B -Tumorthherapie dar. Da sich in Tumorzellen ein teilweise anderer und vielfach beschleunigter Stoffwechsel abspielt, wird man einen hohen Verteilungskoeffizienten $\left[\frac{^{10}\text{B}(\text{Tumor})}{^{10}\text{B}(\text{Blut})} \right]$ erhalten, wenn man für diesen Stoffwechsel spezifische Amin-Boranaddukte findet. Ein Vorteil ist auf jeden Fall schon, daß diese Addukte weniger hydrophil sind als ihre rein ionischen Gegenstücke und deshalb zumindest im Zuge des passiven Transports weniger im Blut konzentriert sein werden.

Ihr mehr lipophiler Charakter sollte es ihnen auch ermöglichen, die Blut-Hirnschranke zu überwinden, was den ionischen Neurotransmittern fast ausschließlich versagt bleibt.

Einen letzten wichtigen Aspekt stellt die B-N-Bindung als potentielle Soll-Bruchstelle im Molekül dar, was dann starken Einfluß auf die Pharmakokinetik haben dürfte. Ähnliche Überlegungen haben in der Chemie der Sila-Pharmaka schon zu einigen Erfolgen geführt^{13,14)}.

2. α,ω -Bis(amin-dihydroboranyl)alkane als Analoga zu bis-quaternären Ammoniumverbindungen

Das cholinerge Neurotransmittersystem läßt sich durch eine Reihe bisquaternärer Ammoniumverbindungen an verschiedenen Stellen beeinflussen. Zwei typische Vertreter sind Dekamethonium (21) und Dodekamethonium (22), denen wir die beiden Boranalogen (36) und (37) zur Seite stellen können.



2.1. Pharmakologische Betrachtungen

Dekamethonium (21) gehört zur Gruppe der depolarisierenden Muskelrelaxantien und wirkt hauptsächlich im somatischen System. Die Faktoren, die die resultierende Aktivität festlegen, sind elektrostatische Effekte, sterische Einflüsse und das Lipophilie-Hydrophilie-Gleichgewicht des Moleküls¹⁶⁾. Die beiden kationischen Zentren werden von anionischen Rezeptoren in der motorischen Endplatte angezogen und gebunden. Wichtig ist dabei, daß beide Stickstoffatome als Ammoniumstickstoffe vorliegen; denn ist auch nur eine quaternäre Gruppe durch eine einfache Aminogruppe ersetzt, resultiert ein be-

trächtlicher Aktivitätsrückgang¹⁷⁾. Man vermutet auch, daß die Ladungsdichte am Stickstoff eine große Rolle spielt. Wird nämlich eine Methylgruppe durch eine Ethyl- oder Arylgruppe ersetzt, verteilt sich die Ladung auf ein größeres Volumen und man beobachtet ebenfalls eine Abnahme der Aktivität. Dies kann jedoch genauso durch einen rein sterischen Effekt der Substitution erklärt werden. Zur Klärung könnte das Boranalogon (36) beitragen, da sich sterisch im Vergleich mit (21) nichts ändert, und nur die Ladungsdichte am Stickstoffatom reduziert wird. Außerdem besitzt (36) sicher einen wesentlich höheren lipophilen Charakter als (21), was ihm den Zugang zum Gehirn ermöglichen könnte. Ein weiterer wichtiger Aspekt von (36) ist, daß hier ein etwas veränderter Abstand der beiden Stickstoffatome auf Grund der größeren B-N und B-C Abstände vorliegt.

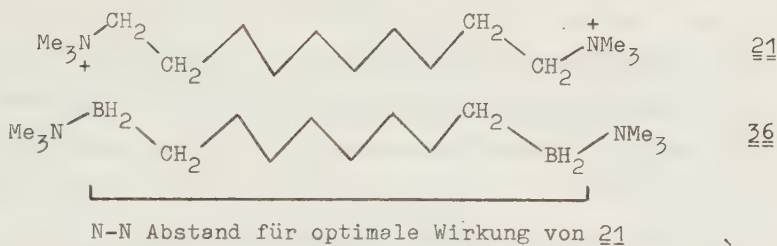


Abb.6 Schematisierter Vergleich der N-N Abstände in den isomeren Verbindungen 21 und 36 bei gleicher Kettenkonformation

Man weiß, daß die Wirkung der bisquaternären Ammoniumverbindungen nur bei einem bestimmten N-N Abstand maximal ist. Bei (21) ist diese Bedingung mit gerade zehn C-Atomen erfüllt. Eine Kette von neun oder elf C-Atomen zeigt nicht mehr diese Aktivität. Bei (36) liegt aber sicher ein N-N Abstand vor, der

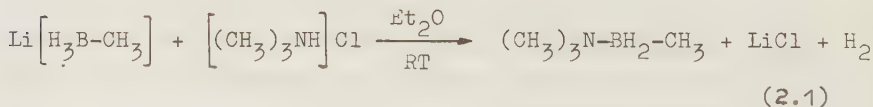
mit keinem N-C-N System erreicht werden kann. Eine optimale Wirkung kann ja auch z.B. erst mit C_{9.7} oder C_{10.4} erreicht sein.

Verlängert man diese Kohlenstoffkette auf 12 C-Atome, so gelangt man zum Dodekamethonium (22), welches im Vergleich mit (21) eine andere Wirkung zeigt. (22) gehört zur Gruppe der kompetitiven Cholinesterasehemmer. Für den Vergleich von (22) mit seinem Boranalogon (37) gelten die gleichen Aspekte wie beim Paar (21/36).

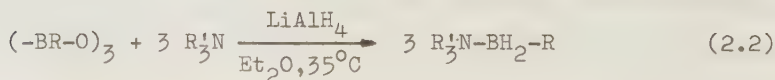
2.2. Darstellung der Trimethylaminaddukte von α,ω -Bis(dihydroboranyl)alkanen

2.2.1. Einleitung

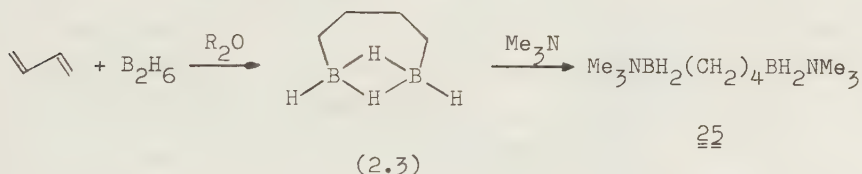
In der Literatur wird eine Vielzahl von Reaktionen angeboten, um Aminaddukte von Organyldihydroboranen darzustellen. Zum Beispiel gelang die Synthese von Methylboran-Trimethylamin-Addukt aus Lithium-methyltrihydridoborat und Trimethylaminhydrochlorid nach (2.1.)²⁰⁾.



M.F.HAWTHORNE stellte verschiedene Addukte durch Reduktion der entsprechenden Trialkylboroxine mit Lithium-Tetrahydridoaluminat in Anwesenheit des Amins nach (2.2.) dar.²¹⁾



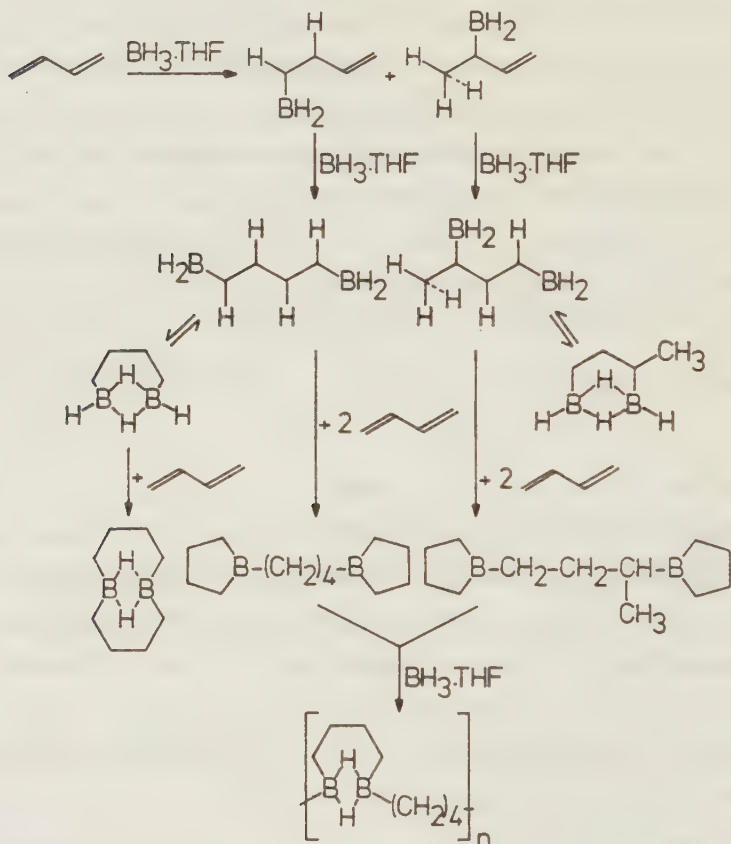
Die Übertragung dieser Reaktionen auf Verbindungen $R_3N-BH_2^-(CH_2)_n-BH_2-NR_3$ erfordert Ausgangsverbindungen unbekannten Typs. Beispielsweise gab es bis heute keine Möglichkeit, die erforderlichen Alkyl(bistrihydridoborate) zu erhalten, und auch die Darstellung der entsprechenden vernetzten Trialkylboroxine dürfte mit Schwierigkeiten verbunden sein. Günstiger dürfte die Hydroborierung von Dienen und anschließende Adduktbildung mit Trimethylamin sein. Bisher gelang es allerdings nur S.G.SHORE²²⁾ das Bis(trimethylamin)-Addukt von 1.2.-Tetramethylen-diboran (25) nach (2.3.) darzustellen.



Gegen die Übertragung dieser Methode auf die Synthesen von (36) und (37) spricht, daß sie nur in kleinem Maßstab (ca. 25 mmol) durchführbar ist, da mit einer aufwendigen Hochvakuum-Technik gearbeitet werden muß, sie zu zeitaufwendig ist und erst auf Brauchbarkeit bei längerkettigen α,ω -Dienen geprüft werden müßte. Zudem können Isomere entstehen, wie am Beispiel Butadien bekannt (Schema 1)²³⁾.

Als sehr einfache Lösung bietet sich eine Variante der Reduktion von 1.3.2-Benzodioxaboryl-alkanen (26) mit Lithium-Tetrahydridoaluminat an. Die Verbindungen (26) sind leicht durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Catechoboran zugänglich. H.C.BROWN^{24,25)} gelang es auf diese Weise

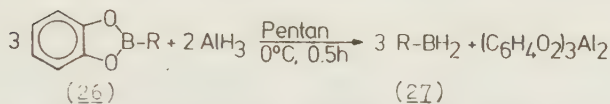
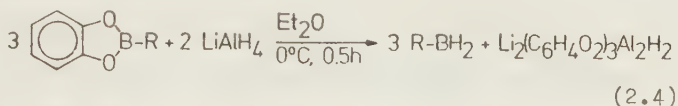
nach (3.4a,b) Monoalkylborane (27) in Ausbeuten um 90 % zu erhalten. Die resultierenden Monoalkylborane (27) können sofort



Schema 1

Primär- und Sekundärreaktionen bei der Umsetzung von Butadien mit $\text{BH}_3\text{-THF}$ (frei nach Lit. 23)

in Lösung weiter verwendet werden, z.B. zur weiteren Hydroborierung unter Bildung gemischter Alkylborane, oder zur Aufbewahrung als Aminaddukte²⁵⁾.



Ebenfalls einsetzbar wäre die Hydroborierung der α, ω -Diolefine mit Dichlorboran-Etherat²⁶⁾, dann anschließende Reduktion gefolgt von einer Aminadduktbildung. Jedoch kann das Dichlorboran-Etherat nicht über längere Zeit hinweg stabil gehalten werden. Catecholboran jedoch läßt sich über ein Jahr im Kühlschrank unzersetzt aufbewahren und zeigt die gewünschte Selektivität bei der Hydroborierung (98 % am ω -C-Atom)²⁷⁾.

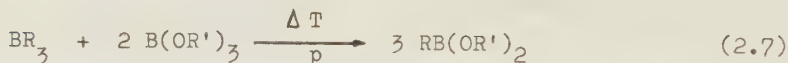
2.2.2. Darstellung von α, ω -Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkanen

2.2.2.1. Einleitung

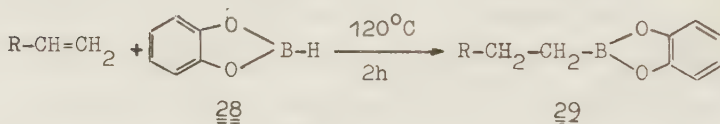
Um Diorganyloxy-organylbore darzustellen, gibt es im Prinzip drei Möglichkeiten. D.S.MATTESON²⁹⁾ untersuchte vornehmlich Substitutionsreaktionen von metallorganischen Verbindungen an Borsäuretrialkylestern. Nach (2.5) und (2.6) sind somit alle Diorganyloxy(organyl)bore zu synthetisieren, soweit es die entsprechenden Grignard- oder Lithiumalkylverbindungen gibt.



R.KÖSTER³⁰⁾ erhielt diesen Verbindungstyp durch Ligandenaustausch zwischen Bortrialkylen und Borsäuretrialkylestern gemäß (3.7).



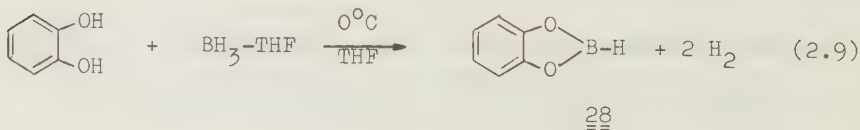
H.C.BROWN^{a)} fand schließlich, daß sich Alkene nach (2.8) leicht mit Catecholboran (28) zu 1.3.2-Benzodioxaaalkanen (29) bei 120°C in sehr guten Ausbeuten (ca. 90 %) hydroborieren lassen.



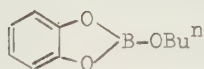
Diese Reaktion läuft deswegen recht gut ab, da im Catecholboran die π -Rückbindung zwischen Sauerstoff und Bor durch die Sauerstoff-Aromatenresonanz im Gegensatz zu den Dialkoxyboranen stark verringert ist und so der Lewis-Säure-Charakter erhöht wird²⁷⁾.

2.2.2.2. Darstellung von Catecholboran

Catecholboran (28) wurde nach H.C.BROWN aus Brenzkatechin und BH_3 -THF nach (2.9) dargestellt²⁸⁾.

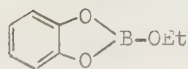


Es gelang jedoch nie, die angegebene Ausbeute von 80 % zu erreichen. Die Ausbeute lag immer zwischen 50 % und 60 %. Deshalb wurde die Reaktion (2.9) bei RT mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie genauer untersucht. Danach verläuft Umsetzung (2.9) stöchiometrisch und nahezu quantitativ ab. Als Verunreinigung tritt ein Borsäuretrialkylester mit einem Anteil von 0-4 % auf. THF, das Lösungsmittel, läßt sich nur unvollständig von (28) trennen, da es ein lockeres Addukt THF-(28) ($\delta^{11}\text{B} = 26.1 \text{ ppm,d}$) bildet. Beginnt man die Destillation bei einem zu hohen THF-Gehalt, so destilliert zuerst ein Gemisch Catecholboran/THF. Die Reinfraaktion kommt wie beschrieben bei $76^\circ\text{C}/130 \text{ Torr}$. Wird der Druck weiter reduziert bis auf 0.1 Torr, läßt sich zusätzliches (28) aus dem Rückstand destillieren, der bei RT zu einer farblosen, wachsartigen Masse erstarrt. Er besteht aus einem Gemisch von wenig Catecholboran und dem Catecholboran-THF-Spaltprodukt (30), was sich



30 $\delta^{11}\text{B} = 22.9 \text{ ppm,s}$

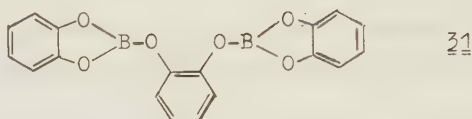
vgl.



$\delta^{11}\text{B} = 23.0 \text{ ppm}$

aus der ^{11}B -chemischen Verschiebung und dem Integrationsverhältnis im ^{11}B - und ^1H NMR-Spektrum eindeutig ergab. Die Bildung des Catecholiborsäureesters (31) konnte durch unabhängige Darstellung ausgeschlossen werden. Dazu wurden die stöchiometrischen Mengen Brenzkatechin und Catecholboran in THF vereint. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung er-

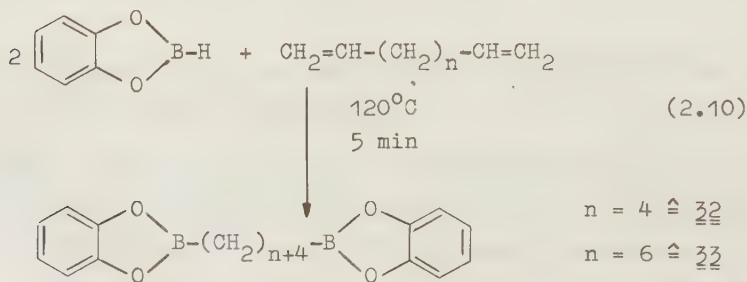
gab sich ein einziges ^{11}B -Signal bei 19.7 ppm, s. (31) wurde nicht isoliert.



Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß höhere Ausbeuten an (28) nur dann möglich sind, wenn THF vor der Isolierung von (28) möglichst weitgehend bei niedrigen Temperaturen abgezogen wird. Eine thermische Zersetzung von (28) erfolgt bei der Destillation nicht.

2.2.2.3. Darstellung von 1.8-Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)oktan (32) und 1.10-Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)dekan (33)

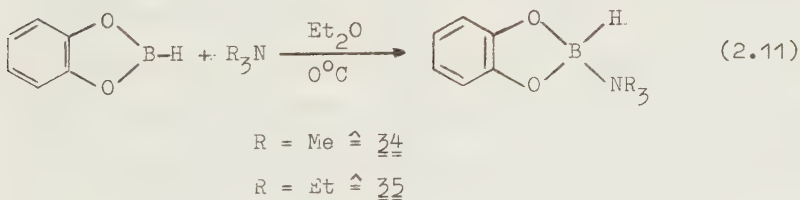
Entsprechend (2.10) wurden 1.7-Octadien bzw. 1.9-Decadien und Catecholboran umgesetzt. Bei ca. 80°C setzt die Reaktion unter heftigem Aufschäumen ein. 5 Minuten Erhitzen bis 120°C vervollständigt die Reaktion. Mehrstündiges Erhitzen, wie es H.C.BROWN²⁴⁾ vorschlägt, ist nicht notwendig.



Nach dem Abkühlen wird der entstandene Kristallkuchen aus THF/Pentan umkristallisiert und man erhält in Ausbeuten um 95 % farblose, kristalline Blättchen von (32) und (33), die sich beim geringsten Kontakt mit Luft violett bis schwarz färben, was wohl auf eine Oxidation des Brenzkatechinrestes zurückzuführen ist.

2.2.2.4. Darstellung von Catecholboran-Trimethylamin (14) und Catecholboran-Triethylamin (35)

Da es auch möglich ist, mit Amin-Boranaddukten zu hydroborieren³¹⁾, wurden die beiden Catecholboran-Addukte (34) und (35) nach (2.11) dargestellt. Gelingt mit derartigen Addukten auch eine Hydroborierung, so könnte man die Verluste bei der Catecholborandarstellung dadurch umgehen, daß man das rohe Catecholboran zu 100 % als Aminaddukt fällt und isoliert.



(34) fiel bei der Sublimation als farbloses, kristallines Pulver an. (35) ist im Gegensatz zu (34) sehr gut etherlöslich und ergab auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Et₂O/Pentan nur eine klebrige, farblose Masse, die allerdings analysenrein war.

2.2.2.5. Versuche zur Hydroborierung von 1.7-Octadien mit Catecholboran-Amin (14) bzw. (15)

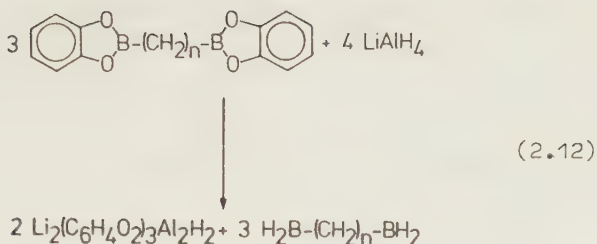
Eine Hydroborierung von 1.7-Octadien mit stöchiometrischen Mengen der Catecholboran-Aminaddukte (34) und (35) gelang nicht.

Mit (34) wurde die Reaktion in Substanz bei 125°C, in THF oder Toluol unter Rückfluß durchgeführt. In Substanz und in THF wurde auch nach einigen Tagen kaum eine Reaktion beobachtet.

In Toluol reagiert das Gemisch schon innerhalb weniger Stunden, jedoch nicht zu den Produkten (32) oder (38). Man beobachtet im ¹¹B-NMR-Spektrum zuerst ein Singulett bei 12.3 ppm das nach zwei Tagen zu Gunsten eines Singuletts bei 9.1 ppm verschwindet. Eine Zuordnung konnte nicht getroffen werden. In einem Parallelversuch zersetzte sich (34) in siedendem Toluol nach 12 Stunden vollständig. Man beobachtete zwei Singuletts bei 11.6 und 9.6 ppm. Das Scheitern der Hydroborierung mit (34) liegt also an der thermischen Instabilität von (34) und nicht an der prinzipiellen Unmöglichkeit dieser Reaktion.

2.2.3. Versuche zur Reduktion der α,ω -Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkane (32) und (33)

Auf Grund (2.4a) ergibt sich für die Reduktion der α,ω -Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkane folgende Stöchiometrie:



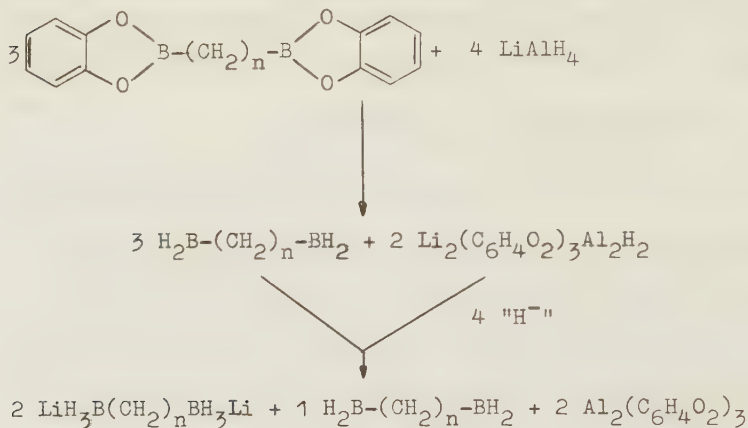
Da aber (32) und (33) sehr schlecht ether- und pentanlöslich sind, wurden die Reduktionen in THF bei 0°C durchgeführt. Die heterogene Reaktion in Et₂O bei 0°C gelang nicht. Die Reaktionslösung der Reduktion in THF nach (2.12) führte zu folgenden Werten im ¹¹B-NMR-Spektrum.

Tab.1 ¹¹B-NMR-Daten der Reaktionslösung von (2.12)

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	Struktur	1J [$^{11}\text{B}, ^1\text{H}$] [Hz]	Integration	Zuordnung
-41.6	quin	85	0.01	LiBH ₄
-29.5	q	75	1.0	LiBH ₃ R
+8.0	m, breit	-	0.2	RHBH ₂ BH ₂
+22.5	m, breit	-	0.3	RHBH ₂ BHR

Dies zeigt, daß die Reaktion nicht wie bei H.C.BROWN in Et₂O²⁵⁾ auf den Stufen der Alkylborane stehen bleibt, sondern daß das bei der Reduktion entstehende Li₂(C₅H₄O₂)₃Al₂H₂ in THF noch aktiv ist und das entstandene Alkylboran weiter zum Lithium-

alkyltrihydridoborat reduziert. Man kann danach folgende ideale Produktverteilung erwarten:

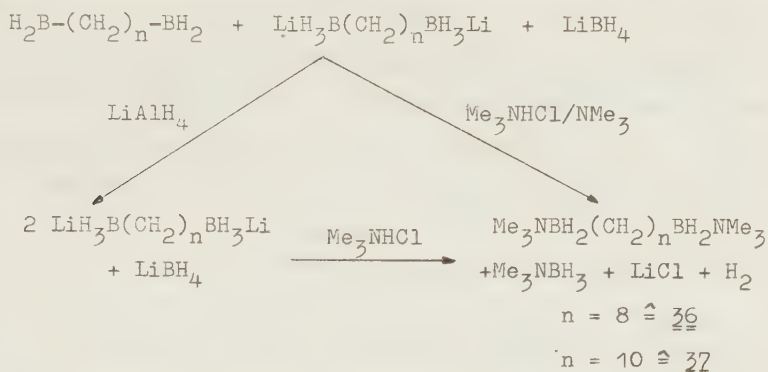


Schema 2 Idealisierter Reaktionsablauf der unvollständigen Reduktion von Benzodioxaborylalkanen mit LiAlH_4 in THF

Dies entspricht praktisch der in Tab. 1 angegebenen Produktverteilung.

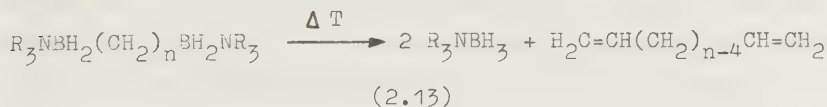
2.2.4. Versuche zur Darstellung der Trimethylaminaddukte der α,ω -Bis(dihydroboranyl)alkane (36) und (37)

Ausgehend von den vorstehenden Ergebnissen boten sich nun folgende Alternativen für die Darstellung der Addukte (36) und (37) an:



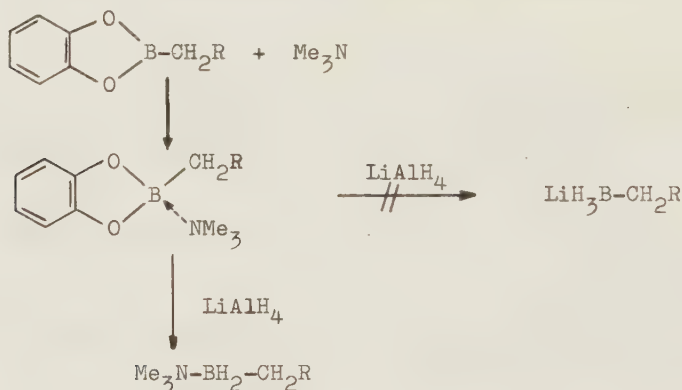
Schema 3 Alternative Wege zu den Trimethylamin-alkylboranen 36 und 37 aus den entsprechenden Trihydridoboraten und Alkylboranen

Beide Wege führen zum gewünschten Produkt. Schwierigkeiten treten nur beim Verjagen des THF im Vakuum auf, da das Reaktionsgemisch beim Einengen eine gelartige Masse bildete, aus der das THF nur schwer abzutrennen war. Jedoch lassen sich die Addukte (36) und (37) aus dem farblosen, gepulverten Reaktionsrückstand durch Extrahieren mit Pentan und Umkristallisieren aus Ether/Pentan isolieren. Die Sublimation bei 10^{-3} Torr/ 105°C führte aber zur Bildung von Trimethylamin-Boran, was auf eine Dehydroborierung bei dieser Temperatur schließen läßt.



Da jedoch auf diesen beiden Wegen immer mit einem Überschuß

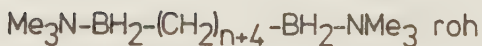
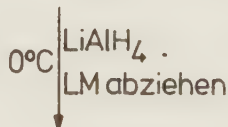
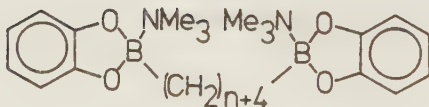
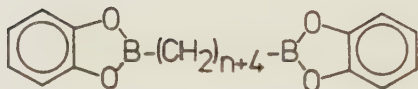
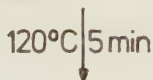
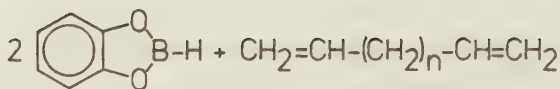
eines der beteiligten Reagenzien gearbeitet werden muß, wurde untersucht, ob die α,ω -Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkane nicht Addukte mit Trimethylamin bilden. Denn dann ließe sich, wie Schema 4 zeigt streng stöchiometrisch von der Adduktstufe aus zum Trimethylamin-alkylboran reduzieren, da das Boratom durch das Amin bereits vierfach koordiniert ist.



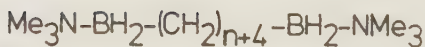
Schema 4 Syntheseweg einer selektiven Reduktion von Benzodioxaborylalkanen zu Trimethylamin-alkylboranen

2.2.5. Darstellung der α,ω -Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkan-Trimethylaminaddukte

Die Darstellung der Trimethylaminaddukte (38) und (39) gelang ohne Schwierigkeiten durch Einleiten von gasförmigem Trimethylamin in eine Lösung von (32) bzw. (33) in THF bei 0°C. Es bilden sich nach (2.14) die in THF und Ether schwer löslichen Addukte (38) und (39).



Extrahieren
Umkristallisieren



Scheme 5

Synthesebedingungen der Darstellung von (36) und (37) im "Eintopfverfahren" ($n = 4 \hat{=} 36$

$n = 6 \hat{=} 37$)

2.2.6. Versuch zur Darstellung des 1.8-Bis(triethylamin-dihydroboranyl)octan (41)

Aus Triethylamin und 1.8-Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)octan läßt sich aus THF kein stabiles Addukt isolieren. Ursache dürfte die schwächere koordinative BN-Bindung sein. Die anschließende Reduktion mit einem Äquivalent LiAlH_4 führte nur zum entsprechenden Alkyltrihydridoborat. Dies bedeutet, daß das Amin fest am Bor gebunden sein muß, damit bei der Reduktion die Aminaddukte der Alkylborane entstehen.

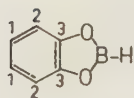
2.3. Hydrolyse der α,ω -Bis(trimethylamindihydroboranyl)alkane (36) und (37)

Untersucht wurde die Hydrolyse von (37) und (36) in verschiedenen Medien. Sie wurde jedoch nur qualitativ NMR-spektroskopisch (^{11}B) verfolgt. In Aceton/ H_2O 4:1 war auch nach fünf Tagen keine Hydrolyse eingetreten. In MeOH hatten 50% nach ca. 40 h zum entsprechenden Boronsäureester abgereagert. In EtOH/ CH_2Cl_2 10:1 beobachtete man eine Halbwertszeit von ca. 3 Tagen. Genaue Daten der Solvolysen wurden nicht erhalten, da die Meßwerte keinen eindeutigen Verlauf nach erster Ordnung ergaben.

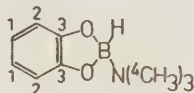
2.4. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

2.4.1. Derivate der Benzodioxaborol-Verbindungen

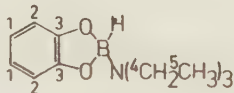
Die Tabellen 2-4 enthalten die NMR-Daten der folgenden Verbindungen:



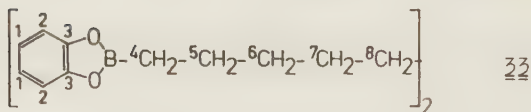
28



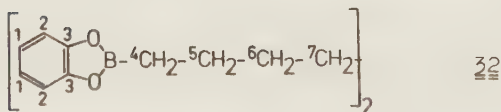
34



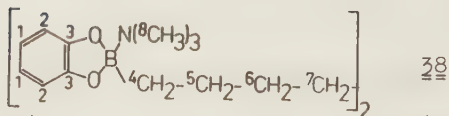
35



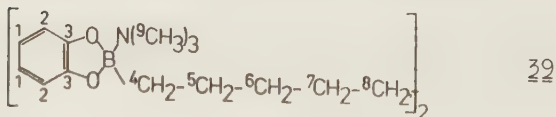
32



37



38



39

Tab.2 ^1H -NMR-Daten der Benzoborole

Nr.	LM	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$^3J[^1\text{H}, ^1\text{H}]$ [Hz]	Zuordnung
28	-	7.0	m, AA'BB'	aromat.-H
34	C_6D_6	1.75	s	CH_3N
		6.80	m, AA'BB'	aromat.-H
	CDCl_3	2.42	s	CH_3N
		6.72	m, AA'BB'	aromat.-H
35	CDCl_3	1.12	7.5, t	CH_3
		2.78	7.5, q	CH_2N
		6.70	m, AA'BB'	aromat.-H
32	CDCl_3	1.43	m	$(\text{CH}_2)_8$
		7.10	m, AA'BB'	aromat.-H
33	C_6D_6	1.33	m	$(\text{CH}_2)_{10}$
		7.10	m, AA'BB'	aromat.-H
38	CDCl_3	0.8	m, breit	CH_2B
		1.33	m	$(\text{CH}_2)_6$
		2.45	s	CH_3N
		6.79	m, AA'BB'	aromat.-H
39		0.7	m, breit	CH_2B
		1.19	m	$(\text{CH}_2)_8$
		2.42	s	CH_3N
		6.75	m, AA'BB'	aromat.-H

Tab.4 ^{13}C -NMR-Daten der Benzoborole

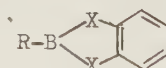
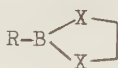
Nr.	LM	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]								
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
28	-	123.2	112.9	147.9						
34	CDCl_3	119.2	109.4	151.9	45.5					
35	CDCl_3	119.0	109.4	151.9	46.8	8.5				
32	CDCl_3	122.7	112.5	148.8	10.6	24.0	32.5	29.5		
33	CDCl_3	122.7	112.5	148.9	10.6	24.1	32.0	29.5	29.5	
38	CDCl_3	119.5	109.6	152.1	15.7	24.6	33.2	29.7	46.8	
39	CDCl_3	119.3	109.6	152.1	15.5	24.7	33.5	29.7	29.7	46.5

Tab.3 ^{11}B -NMR-Daten der Benzoborole

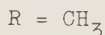
Nr.	LM	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J [^{11}\text{B}, ^1\text{H}]$ [Hz]
<u>28</u>	-	28.8	192, d
	THF	26.1	192, d
<u>34</u>	CDCl_3	9.7	142, d
	C_6D_6	10.0	144, d
<u>35</u>	CDCl_3	10.6	146, d
<u>32</u>	C_6D_6	35.9	s
<u>33</u>	C_6D_6	35.9	s
<u>38</u>	CDCl_3	17.9	s
<u>39</u>	CDCl_3	16.6	s

Die ^{11}B -chemische Verschiebung dreifach koordinierter Borverbindungen kann mit der Elektronendichte im Bor p_z -Orbital in Beziehung gesetzt werden³²⁾. Dadurch sind Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den benzannelierten Borolenen möglich.

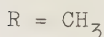
Auf Grund der weitgehend planaren Struktur³⁴⁾ der Benzoborole ergeben sich optimale BO- und CO- π -Wechselwirkungen, die zu einer guten Delokalisierung der π -Elektronen des Sauerstoffs führen. Im Vergleich mit Alkoxyborolanen beobachtet man jedoch eine geringfügige Entschirmung. Geht man zu den entsprechenden Dithioanaloga über, so erhält man eindeutig den erwarteten Trend, wie folgende Übersicht³⁴⁾ zeigt:



$$\text{X} = \text{O} \quad \delta^{11}\text{B} = 34.9 \text{ ppm} \quad \delta^{11}\text{B} = 35.5 \text{ ppm}$$



$$\text{X} = \text{S} \quad = 69.6 \text{ ppm} \quad = 62.2 \text{ ppm}$$

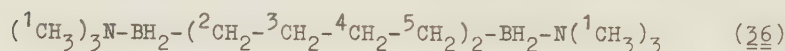


Dieses unterschiedliche Verhalten dürfte mit der stärkeren σ -Polarisierung der Bindungsgerüste durch den Sauerstoff zusammenhängen. Dadurch werden die π -Acceptoreigenschaften des Benzorests verstärkt, so daß eine verbesserte $\sigma+\pi$ -Absättigung des Boratoms trotz der aus sterischen Gründen günstigen Konjugationsmöglichkeit nicht mehr beobachtet wird. Wegen der geringeren Elektronegativität des Schwefels erhöht sich die Acceptorstärke der Benzogruppe nur wenig und führt so zur erwarteten Abschirmungsänderung. Dieses Verhalten sollte sich auch in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen des Benzorestes niederschlagen. Zur Beurteilung von π -Bindungseffekten in substituierten Benzolen dienen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des zum Substituenten para-ständigen Kohlenstoffatoms, dessen magnetische Abschirmung nur geringfügig von induktiven und Anisotropieeffekten beeinflusst wird³³⁾.

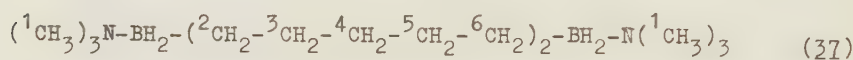
Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Verbindungen (28,32) und (33) für die Atome C-1 sind, bezogen auf Benzol (128.7 ppm), deutlich zum Hochfeld verschoben. Dies bedeutet, daß trotz $\text{BO}-\text{pp}(\pi)$ -Bindungen eine mesomere CO -Wechselwirkung vorliegt. Konsequenterweise wird dies eine schwächere $\text{BO}-\pi$ -Bindung zur Folge haben, so daß dadurch der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert eine Erklärung findet. Werden die Trimethylaminaddukte (34,35,38) und (39) gebildet, so wird die Sauerstoff-Aromaten-Resonanz noch mehr begünstigt, da die $\text{BO}-\text{pp}(\pi)$ -Wechselwirkung durch die Adduktbildung praktisch aufgehoben wird. Dies führt zu einer weiteren Hochfeldverschiebung der C-1-Atome, wie aus Tab. 4 zu ersehen ist.

2.4.2. Die α,ω -Bis(trimethylamin-dihydroboranyl)alkane

Die Tabellen 5 und 6 fassen die NMR-Daten der Addukte



und



zusammen.

Tab.5 NMR-Daten von 36

Kern	LM	δ^{NA} [ppm]	Struktur/[Hz]	Zuordnung
^{11}B	C_6D_6	-1.1	t, 95	$\text{RBH}_2-\text{NR}'_3$
^1H	CDCl_3	0.3	m, breit	CH_2B
		1.25	m	$(\text{CH}_2)_2-7$
		2.54	s	CH_3N
^{13}C	C_6D_6	51.4	s	C-1
		34.4	s	C-4
		31.0	s	C-5
		29.8	s	C-3
		17.0	m, breit	C-2

Tab.6 NMR-Daten von 37

Kern	LM	δ^{NA} [ppm]	Struktur/[Hz]	Zuordnung
^{11}B	C_6D_6	-1.1	t, 95	$\text{RBH}_2-\text{NR}'_3$
^1H	CDCl_3	0.3	m, breit	CH_2B
		1.25	m	$(\text{CH}_2)_2-9$
		2.54	s	CH_3N
^{13}C	THF	51.8	s	C-1
		34.4	s	C-4
		31.0	s	C-5, 6
		29.8	s	C-3
		17.2	m, breit	C-2

Die ^1H -chemischen Verschiebungen von (36) und (37) sind in Benzol stark konzentrationsabhängig. Mit steigender Verdünnung nähern sich die $\delta^1\text{H}$ -Werte der N-CH_3 -Gruppe und der Alkylkette einander. Das geht auf den Anisotropieeffekt des diamagnetischen Ringstroms des Benzols zurück, und zeigt sich schon daran, daß die Änderungen der $\delta^1\text{H}$ -Werte, im Vergleich zu den Werten in Chloroform, bei starker Verdünnung sich am gravierendsten verändern, was darauf zurückzuführen ist, daß nahezu alle Moleküle eine bevorzugte Orientierung zu den Benzolringen einnehmen können. Mit steigender Konzentration werden die gegenseitigen Störungen immer größer, so daß die Moleküle nicht mehr einer bestimmten Ordnung unterliegen, sondern sich wie im Chloroform rein statistisch orientieren. Deshalb nähern sich die ^1H -chemischen Verschiebungen in konzentrierter benzolischer Lösung jenen in Chloroform.

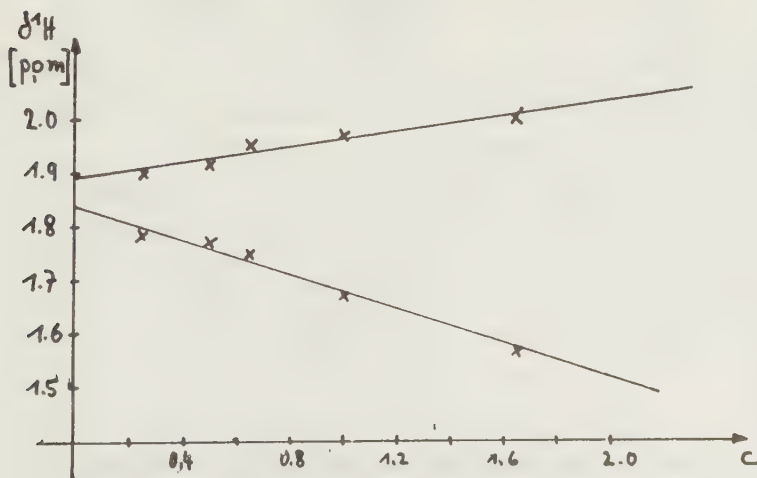


Abb. 7 Konzentrationsabhängigkeit der ^1H -chemischen Verschiebung von 36/37 in Benzol

2.5. Infrarot-spektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot-Spektren der α,ω -Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkane (32, 33) und deren Trimethylaminaddukte (38, 39) sind in Abb. 8 und 9 dargestellt. Es ist allerdings nicht möglich, die B-N und C-N-Valenzschwingungen in den Addukten (38) und (39) zu identifizieren, da im betreffenden Bereich ($900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) auch starke Aromatenbanden liegen. Bei beiden Verbindungen treten jedoch im Gegensatz zu (32) und (33) im Bereich $1260\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ nur ganz schwache Banden auf, ein deutlicher Hinweis auf vierfach koordiniertes Bor³⁵).

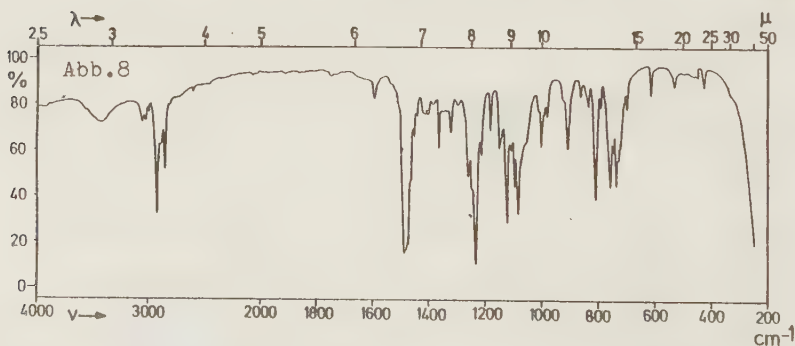
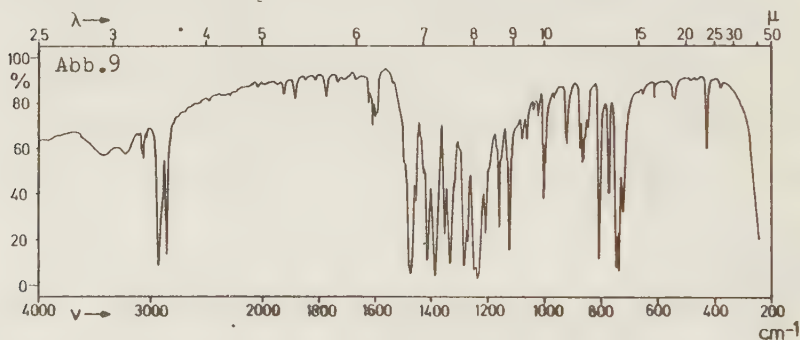


Abb. 9 Infrarotspektrum von 32 bzw 33 in KBr

Abb. 8 Infrarotspektrum von 38 bzw 39 in KBr

Bei den Aminaddukten des Catecholborans (34, 35) zeigt sich eine interessante Tendenz für die B-H-Schwingungsfrequenzen. Beobachtet man beim Catecholboran (28) noch eine B-H-Frequenz von 2680 cm^{-1} ³⁶⁾, so sinkt diese im Falle des Et_3N -Addukts (15) auf 2495 cm^{-1} und beim Me_3N -Addukt (14) auf 2360 cm^{-1} . Beim Me_3NBH_2 und Me_3NBH_3 findet man schließlich die B-H-Schwingung bei 2328 cm^{-1} ³⁷⁾ und 2264 cm^{-1} ³⁸⁾. Die Abhängigkeit der B-H-Schwingungsfrequenz von der Elektronegativität der Substituenten am Bor und der Stärke der Adduktbindung drückt sich hier deutlich aus.

Bei der Aufnahme der Spektren in Nujol oder KBr konnte man bei (34) und (35) eine Dissoziation in Amin und Catecholboran beobachten, da neben der BH- und CH-N-Schwingung des Addukts die entsprechenden Schwingungen von Catecholboran und freiem Amin auftraten.

Die Trimethylaminaddukte der Bis(dihydroboranyl)alkane (36) und (37) kennzeichnen jeweils sechs B-H-Schwingungen bei ca. 2300 cm^{-1} , die den symmetrischen und asymmetrischen $^{10}\text{B-H}$ bzw. $^{11}\text{B-H}$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Zugeordnet werden konnte eine C-N-Valenzschwingung ³⁵⁾ bei 840 cm^{-1} , die der im freien Amin gleicht. Die B-N-Valenzschwingung liegt bei 680 cm^{-1} ³⁵⁾. Nicht ganz unerwartet erscheinen die C-H(NMe)-Valenzschwingungen bei höheren Frequenzen (ca. 2900 cm^{-1}) als im freien Amin (ca. 2800 cm^{-1}) ³⁹⁾. Sie verhalten sich somit wie die analogen Ammoniumverbindungen.

Diese Verschiebung zu höheren Frequenzen wird auch bei den Aminaddukten (34, 35, 38) und (39) beobachtet.

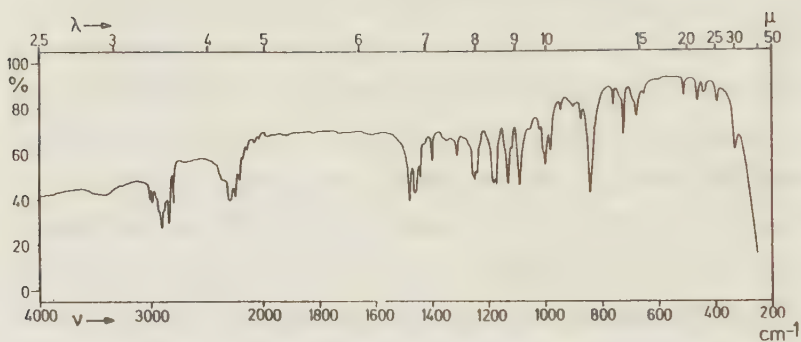


Abb.11 Infrarotspektrum von 36 in KBr

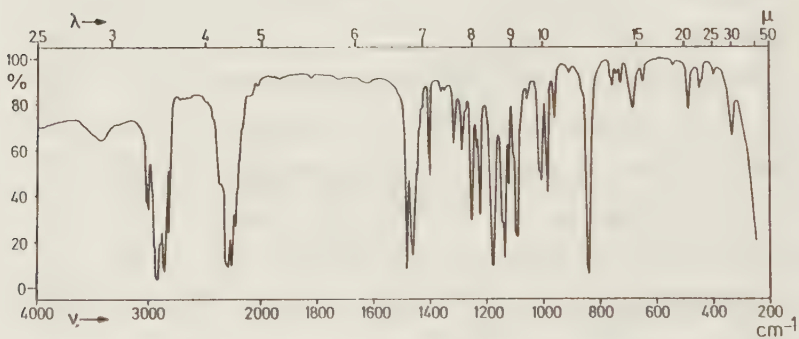
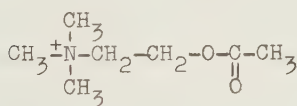


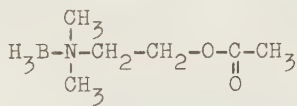
Abb.10 Infrarotspektrum von 37 in KBr

3. Boran-Addukte von Dimethylaminoalkylverbindungen als Analoga des Strukturtyps $[\text{CH}_3\text{NMe}_2\text{-CH}_2\text{X}]^+$

Das cholinerge Neurotransmittersystem wird auch durch eine Reihe quartärer Ammoniumverbindungen beeinflusst, die man alle als Abkömmlinge des Acetylcholins ansehen kann. Ersetzt man bei diesen Verbindungen eine Methylgruppe am Stickstoff durch eine BH_3 -Gruppe, so gelangt man am Beispiel des Acetylcholins (19) zu dessen Boranalogem, dem Bora-Acetylcholin (18).

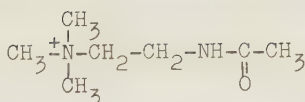


19

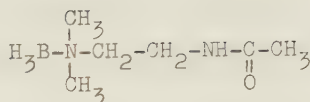


18

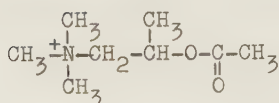
Derartige Boran-Aminaddukte wie (18) sollten sich aus stöchiometrischen Mengen Amin und BH_3 -THF bzw. BH_3 -SMe₂ herstellen lassen. Dabei muß die Acetylgruppe gegen eine Reduktion durch die BH_3 -Komponente stabil bleiben und die Verbindung auch hydrolytisch weitgehend inert sein, wenn ihre eventuellen cholinergen Eigenschaften in vivo getestet werden sollen. Aus den einzelnen Gruppen, die das Neurotransmittersystem unterschiedlich beeinflussen sollen einige typische Vertreter ausgewählt und deren Boranaloga dargestellt werden. Sie sind in nachfolgender Formelübersicht¹ aufgeführt.



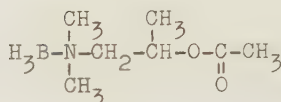
Acetamidocholin 45



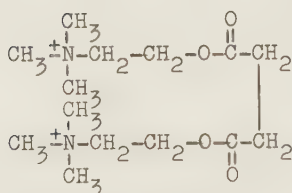
Bora-Acetamidocholin 44



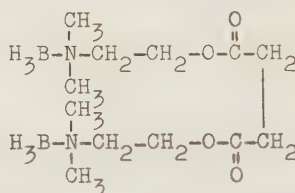
Metacholin 48



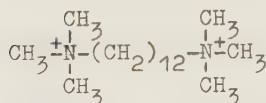
Bora-Metacholin 47



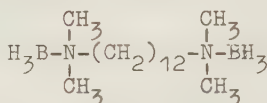
Suxamethonium 51



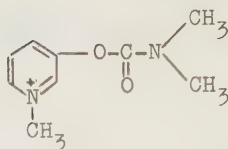
Bora-Suxamethonium 50



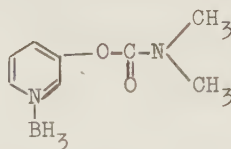
Dodekamethonium 22



Bora-Dodekamethonium 53



Pyridostigmin 56



Bora-Pyridostigmin 55

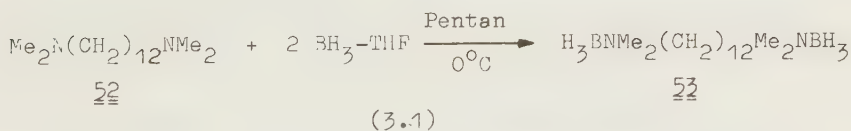
3.1. Darstellung von Bora-Dodekamethonium (52)

3.1.1. Pharmakologische Aspekte

Dodekamethonium (22) gehört zur Gruppe der Cholinesterasehemmer oder indirekten Cholinomimetika. Die Hemmung ist auf Grund des bisquartären Ammoniumcharakters von (22) rein kompetitiver Natur. Interessant dürfte in diesem Zusammenhang der Vergleich von (52) mit dem zu diesem isomeren Bora-Dodekamethonium (37) sein. Im Fall von (37) liegt eine Me_3N -Gruppe vor, doch der N-N Abstand dürfte sich geringfügig geändert haben, da die BN-Bindung länger als eine CN-Bindung ist. Bei (52) wird sich dieser Abstand kaum von dem in (22) unterscheiden. ^{a)}(s.a. Ausführungen in Kap. 2.1.)

3.1.2. Synthese

Die Darstellung erfolgte nach (3.1.).



Das Addukt läßt sich aus wäßrigem Methanol umkristallisieren und fällt in Ausbeuten um 90 % an.

a) Diese Betrachtungen sind nur sinnvoll, wenn von einer identischen Konformation der Kohlenstoffkette in den zu vergleichenden Verbindungen ausgegangen wird.

3.1.3. NMR-spektroskopische Daten

Da für die kompetitive Hemmung der Cholinesterase durch (22) neben dem N-N Abstand auch die Ladungsdichte um die Ammoniumgruppe essentiell ist, ist es von großer Bedeutung, zu wissen, wie es um die Ladungsdichte an den N-Atomen in (53) bestellt ist. Eine experimentelle Möglichkeit, Kenntnisse über die positiven Partialladung zu erhalten, ist die NMR-Spektroskopie. Vergleicht man die chemische Verschiebung ($\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) der Signale (siehe Tab. 7,8) im freien Amin (52), im BH_3 -Addukt (53) und im Ammoniumsalz (22), so beobachtet man für (53) eine merkbliche Tieffeldverschiebung relativ zu (52) und zwar sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Da im Gegensatz zur ^{13}C -NMR-Spektroskopie in der ^1H -NMR-Spektroskopie der induktive Effekt den größten Einfluß auf die chemische Verschiebung nimmt, kann man versuchen, das Verhältnis von $\Delta\delta^1\text{H}(\text{Amin-Ammoniumsalz})$ zu $\Delta'\delta^1\text{H}(\text{Amin-Aminboran})$ zu einer Aussage über die positive Ladung am Stickstoff im Boranalogen heranziehen.

$$\Delta\delta^1\text{H}(\text{NMe}/\overset{+}{\text{NMe}}) = 3.18 - 2.15 = 1.03$$

$$\Delta'\delta^1\text{H}(\text{NMe}/\text{NBH}_3) = 2.55 - 2.15 = 0.40$$

$$\frac{\Delta'}{\Delta} \cdot 100 = 38.8\%$$

$$\Delta\delta^1\text{H}(\text{NCH}_2/\overset{+}{\text{NCH}_2}) = 3.47 - 2.20 = 1.27$$

$$\Delta'\delta^1\text{H}(\text{NCH}_2/\text{NBH}_3) = 2.80 - 2.20 = 0.60$$

$$\frac{\Delta'}{\Delta} \cdot 100 = 47.2\%$$

Die Daten legen also nahe, daß die positive Ladung am Stickstoff von (52) etwa 40 % der im Ammoniumsalz vorliegenden beträgt. Überraschend gut entspricht dieser Wert dem aus einer Hückel-MO-Rechnung⁴¹⁾ folgenden, gemäß der 0.4 Elementarladungseinheiten vom Stickstoffelektronenpaar im Me_3NBH_3 auf das Boratom übergehen. Experimentell bestätigt ein großes Dipolmoment der Aminborane die polare B-N-Bindung^{42,43)}.

Tab.8 ^{13}C -NMR-Daten von 52, 53, 22 und 24

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] von Verbindung/Nr.	CH_3N	$\text{CH}_2\text{N}/\text{CH}_2\text{B}$	$(\text{CH}_2)_n$	LM
$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NMe}_2$ <u>52</u>	45.5	59.9	29.7(I=3) ^{a)} 27.9(I=1) 27.6(I=1)	CDCl_3
$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NMe}_2$ <u>53</u>	51.2	64.8	29.4(I=2) ^{a)} 29.3(I=1) 27.2(I=1) 23.8(I=1)	CDCl_3
$[\text{Me}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{12}\text{NMe}_3^+] 2\text{I}^{-\text{c})}$ <u>22</u>	53.6, t $\text{J}_{\text{CN}} = \text{b})$ 3.5 Hz	67.3, t $\text{J}_{\text{CN}} = \text{b})$ 3.5 Hz	29.9(I=2) ^{a)} 29.5(I=1) 26.5(I=1) 23.3(I=1)	MeOH
$[\text{Me}_3\text{NBH}_2(\text{CH}_2)_5]_2$ <u>24</u>	51.8	17.2, m breit	34.4(I=1) ^{a)} 31.0(I=2) 29.8(I=1)	THF

a) I=Signalintensität kann hier mit Anzahl der C-Atome gleichgesetzt werden, da nur sekundäre C-Atome mit etwa gleicher Relaxationszeit vorliegen

b) Auf Grund der symmetrischen Umgebung am Stickstoff beobachtet man ein Triplett durch CN-Kopplung

c) s. Tab.7 b)

Tab.7 ^1H -NMR-Daten von 52, 53, 22 und 24

$\delta^1\text{H}$ [ppm] von Verbindung/Nr. a)	CH_3N	$\text{CH}_2\text{N}/\text{CH}_2\text{B}$	$(\text{CH}_2)_n$	LM
$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NMe}_2$ <u>52</u>	2.15, s	2.2, t ver- deckt	1.32, m breit	CDCl_3
$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NMe}_2$ BH_3 <u>53</u>	2.55, s	2.80, t $J_{\text{HH}}=7.0 \text{ Hz}$	1.30, m breit	CDCl_3
$[\text{Me}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{12}\text{NMe}_3^+] 2\text{I}^{-\text{b}}$ <u>22</u>	3.18, s	3.47, t $J_{\text{HH}}=7.0 \text{ Hz}$	1.28, m breit	$\text{CDCl}_3/$ DMSO-d^6
$[\text{Me}_3\text{NBH}_2(\text{CH}_2)_5]_2$ <u>24</u>	2.54, s	0.30, m breit	1.25, m breit	CDCl_3

a) Die beobachteten Intensitäten entsprechen den theoretischen

b) 22 wurde durch Methylierung mit MeI aus 52 dargestellt

3.2. Darstellung des Bora-Acetylcholins (18)

3.2.1. Pharmakologische und biologische Aspekte von Acetylcholin

Acetylcholin ist einer der natürlichen Neurotransmitter. Es ist chemischer Überträger der Nervenimpulse im somatischen und vegetativen Nervensystem, außer an der postganglionären sympathischen Faser, die Noradrenalin als Transmitter benutzt. Acetylcholin findet man in fast allen Teilen des zentralen Nervensystems in hoher Konzentration (bis $3\mu\text{g/kg}$).

In Abb. 12 ist die Funktion der Erregungsübertragung durch Acetylcholin schematisch dargestellt.

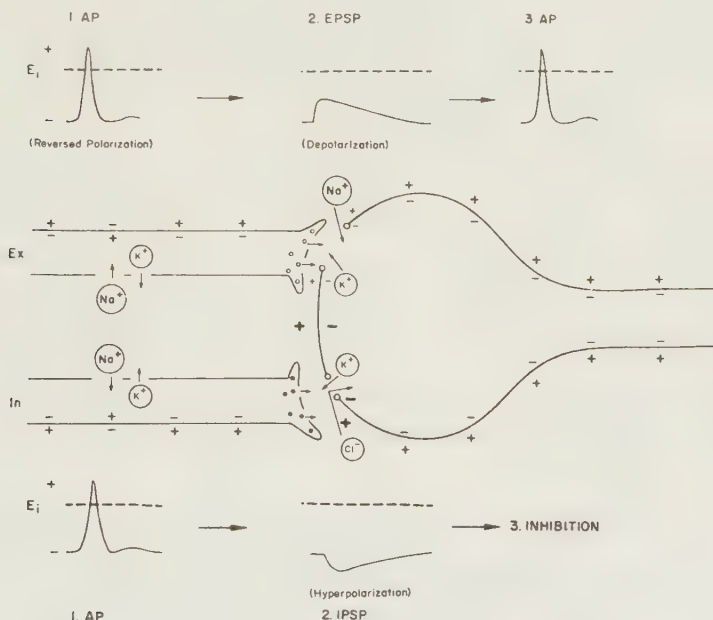
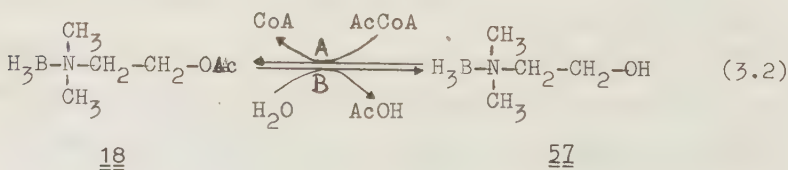


Abb.12 Steuerung der Neurotransmission an einer Synapse
(nach GOODMAN, GILMAN, The Pharmacological Basis
of Therapeutics ⁴⁵⁾)

Das in den Nervenzellen erzeugte Aktionspotential (AP) wird über den Nervenstrang (Axon), der excitatorischer (Ex) oder inhibitorischer (In) Art sein kann, bis zur präsynaptischen Membran weitergeleitet. Dort werden in einem Ca^{2+} - getriggerten Vorgang mit Acetylcholin gefüllte Vesikel (o, •) in

den synaptischen Spalt entleert und diffundieren über 100-500 Å an die postsynaptische Membran, wo sie an bestimmten Rezeptoren eine starke Ionenpermeabilität induzieren. Bei Na^+ -Einstrom wird die Membran depolarisiert und ein excitatorisches postsynaptisches Potential (EPSP) aufgebaut. Ist nur ein Ausströmen von K^+ -Ionen möglich, wird die Membran hyperpolarisiert, was ein inhibitorisches postsynaptisches Potential (IPSP) hervorruft. Die algebraische Summe beider Potentiale bestimmt dann, ob ein Aktionspotential oder eine Hemmung auftritt. Nach der Wirkung am Rezeptor, die nur wenige Millisekunden anhält, diffundiert das Acetylcholin weg und wird von Acetylcholinesterasen, die sich in der postsynaptischen Membran befinden, sofort hydrolysiert, was Abb. 13 verdeutlicht.

Erwies sich nun die Gruppe $\text{H}_3\text{B-NMe}_2$ eines Bora-Acetylcholins (18) als hinreichend spezifisch für die entsprechenden anionischen Rezeptoren der Acetylcholinesterase (B) und Cholin-Acetyltransferase (A), so würde das Boranalogon mit in den Stoffwechsel aufgenommen werden. Interessant ist dabei, daß dann nach (3.2) als Nebenprodukt ein Bora-Cholin (57) entsteht, welches als C-Analogon eine große Rolle im Stoffwechsel spielt.



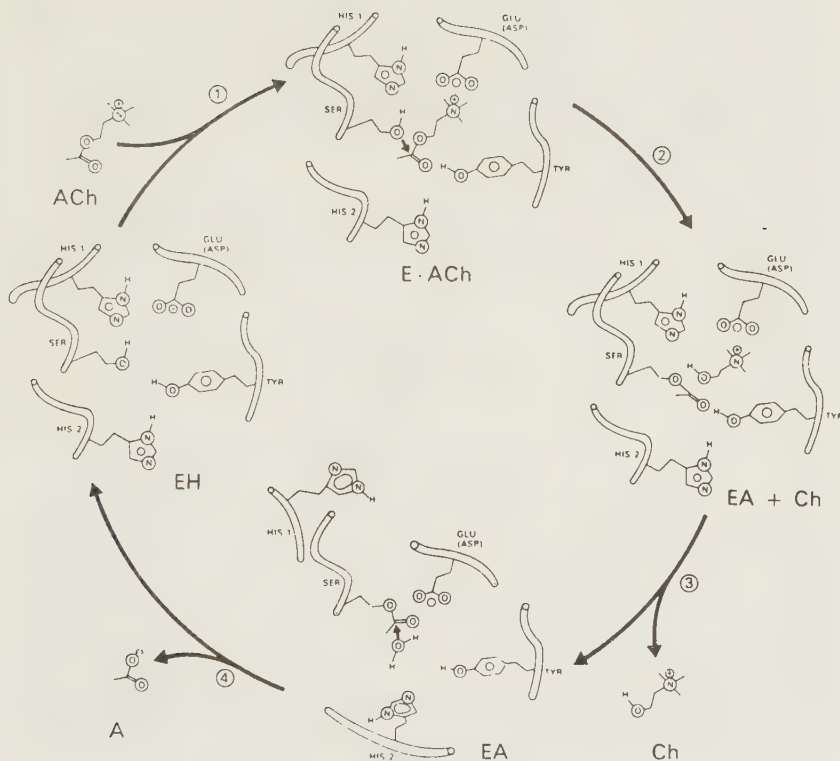


Abb.13 Schematisierter Stoffwechsel des Acetylcholins in seiner Funktion als Neurotransmitter

ACh = Acetylcholin E = Enzym
A = Acetyl EH = freies Enzym
Ch = Cholin

(nach Forth-Henschler-Rummel, Pharmakologie und Toxikologie ⁵⁰⁾)

3.2.3. NMR-spektroskopische Daten

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten enthalten die Tab. 9 und 10. Die ^{11}B -NMR-Daten sind in Tab. 19 zusammengefaßt.

Nach den Daten ergeben sich ungefähr dieselben Tieffeldverschiebungen wie unter 2.1.3. Die Abschätzung der partiellen positiven Ladung am N-Atom von (18) führt praktisch zu denselben Werten wie für (52). Die $\delta^1\text{H}$ -Werte sind natürlich verschieden, eine Folge des induktiven Effekts der eingeführten Acetoxygruppe.

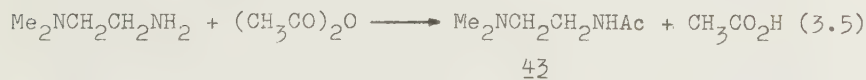
3.3. Darstellung des Bora-Acetamidocholins (44)

3.3.1. Pharmakologische Aspekte

Aufgrund des von FRIEDMANN eingeführten Begriffs der Bioisosterie⁴⁴⁾ sollte auch statt einer Acetoxyfunktion im Acetylcholin eine Acetamidofunktion nützlich sein, da eine NH-Funktion nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz einer O-Funktion entspricht. Obwohl das entsprechende C-Analogon nicht in Anwendung ist, wurde sein Boranaloges synthetisiert.

3.3.2. Synthese

Die Darstellung erfolgte über N,N-Dimethyl-N'-acetylethylen-diamin (43), das durch Acetylierung von N,N-Dimethylethylen-diamin mit Essigsäureanhydrid entsteht.



Tab.9 ^1H -NMR-Daten von 42, 18 und 19

$\delta^1\text{H}$ [ppm] von Verbindung/Nr.	CH_3N	CH_2N	CH_2O	CH_3^-	LM
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3$ <u>42</u>	2.17, s	2.47, t $J_{\text{HH}}=7 \text{ Hz}$	4.08, t $J_{\text{HH}}=7 \text{ Hz}$	1.95, s	CDCl_3
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3$ BH_3 <u>18</u>	2.65, s	3.06, t $J_{\text{HH}}=7 \text{ Hz}$	4.47, t $J_{\text{HH}}=7 \text{ Hz}$	2.05, s	CDCl_3
$[\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3]^-$ <u>19</u> ^{a)}	3.25, s 3.33, s	3.80, m ^{b)} 3.90, m	4.60, m ^{b)} 4.50, m	2.20, s 2.12, s	D_2O $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$

a) 19 wurde durch Methylierung von 42 mit MeI dargestellt

b) Da die Näherung 1.Ordnung ($J/\Delta\nu_0 < 0.1$) nicht mehr gilt beobachtet man hier ein kompliziertes Aufspaltungsmuster

Tab.10 ^{13}C -NMR-Daten von 42, 18 und 19

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] von Verbindung/Nr.	CH_3N	CH_2N	CH_2O	CH_3	C=O	LM
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3$ <u>42</u>	45.7	57.9	62.1	20.9	170.7	CDCl_3
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3$ BH_3 <u>18</u>	52.3	62.3	59.6	20.8	170.1	CDCl_3
$[\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3]^-$ <u>19</u> ^{a)}	57.0, t 53.5	67.5, t 64.2	61.3 57.6	23.6 20.8	175.9 170.0	D_2O $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$
	$J_{\text{CN}} = 3.9 \text{ Hz}$ ^{b)}					

a) s. Tab.9 a)

b) Auf Grund der symmetrischen Umgebung am Stickstoff beobachtet man ein Triplett durch CN-Kopplung

Tab.11 ^1H -NMR-Daten von 43, 44 und 45

$\delta^1\text{H}$ [ppm] von Verbindung/Nr.	CH_3N	CH_2N	CH_2NH	CH_3-	NH	LM
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCCH}_3$ <u>43</u>	2.22, s	2.42, t $J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$	3.33, q	1.97, s	7.78 breit	CDCl_3
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCCH}_3$ <u>44</u>	2.63, s	2.90, t $J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$	3.65, q	1.98, s	6.71 breit	CDCl_3
$[\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCCH}_3]^-$ <u>45</u> a)	3.36, s	3.69, s	3.69, s ^{b)}	1.98, s	8.10 breit	$\text{CDCl}_3 / \text{DMSO-d}_6$

a) 45 wurde aus 43 durch Methylierung mit MeI dargestellt

b) Da beide Methylengruppen zufällig die gleiche ^1H -chemische Verschiebung aufweisen, wird keine Aufspaltung mehr beobachtet

Tab.12 ^{13}C -NMR-Daten von 43, 44 und 45

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] von Verbindung/Nr.	CH_3N	CH_2N	CH_2NH	CH_3-	C=O	LM
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCCH}_3$ <u>43</u>	45.3	58.4	37.4	22.9	170.4	CDCl_3
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCCH}_3$ <u>44</u>	52.5	63.5	35.1	23.2	170.6	CDCl_3
$[\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCCH}_3]^-$ <u>45</u> a)	53.6	64.8	33.8	22.9	170.6	$\text{CDCl}_3 / \text{DMSO-d}_6$

a) s. Tab.11 a)

Die Aufarbeitung konnte im Basischen durchgeführt werden, da das Säureamid gegen alkalische Hydrolyse genügend stabil war. Es wurden Ausbeuten um 80 % erzielt. Die Adduktbildung mit Boran wurde mit $\text{Me}_2\text{S}-\text{BH}_3$ und $\text{THF}-\text{BH}_3$ vorgenommen. Bei der Reaktion mit $\text{Me}_2\text{S}-\text{BH}_3$ in Et_2O fällt zwar sofort das Addukt aus, doch es ist sehr aufwendig, in vernünftigen Ausbeuten ein Produkt zu isolieren, das frei von Me_2S -Geruch war. Die Reaktion mit BH_3 -THF in Ether verläuft problemlos und liefert das gewünschte Addukt in Ausbeuten von 80 %.

3.3.3. NMR-spektroskopische Daten

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten fassen die Tab. 11 und 12 zusammen. Da sie mit der angenommenen Konstitution korrelieren, werden sie als 'triviale' Daten nicht diskutiert. Die ^{11}B -NMR-Daten findet man in Tab. 19.

3.4. Darstellung von Bora-Metacholin (47)

3.4.1. Pharmakologische Aspekte

Metacholin (48) gehört zu den Parasympathomimetica, die muscarinartige Effekte des Acetylcholins am postganglionären Teil des Parasympathikus zeigen. Es ist im Gegensatz zu Acetylcholin auch oral wirksam, weil es von der spezifischen Acetylcholinesterase wesentlich langsamer und von der unspezifischen Acetylcholinesterase fast überhaupt nicht hydrolysiert wird⁴⁵⁾. Für die Aktivität des Bora-Metacholins gelten wieder die bisher erwähnten Aspekte für Boranaloge (s. Einleitung).

Tab. 13 ^{13}C -NMR-Daten von 46, 47 und 48

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] von Verbindung/Nr.	CH_3N	CH_2N	$-\underset{ }{\text{CH}}-$	CH_3-	CH_3^{CO}	$\text{C}=\text{O}$	LM
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CHOCCH}_3$ <u>46</u> CH_3O	46.0	64.4	68.2	18.4	21.1	169.9	CDCl_3
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CHOCCH}_3$ <u>47</u> CH_3O	53.3 50.5	67.9	66.6	19.5	21.2	169.5	CDCl_3
$[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CHOCCH}_3]^+\text{I}^-$ <u>48</u> CH_3O	54.3	68.4	65.8	18.8	21.9	171.0	$\text{D}_2\text{O}/$ DMSO-d^6

a) s. Tab. 14 a)

Tab. 14 ^1H -NMR-Daten von 46, 47 und 48

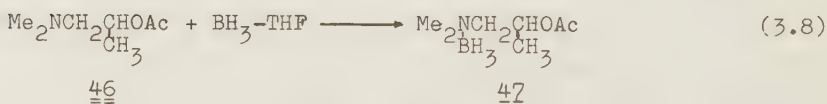
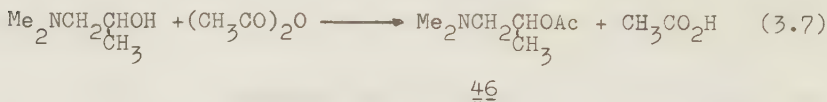
$\delta^1\text{H}$ [ppm] von Verbindung/Nr.	CH_3N	CH_2N	$-\underset{ }{\text{CH}}-$	CH_3-	CH_3^{CO}	LM
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CHOCCH}_3$ <u>46</u> CH_3O	2.15, s	2.28, m	4.98 sext $J_{\text{HH}}=6.5$ Hz	1.15, d	1.90, s	CDCl_3
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CHOCCH}_3$ <u>47</u> CH_3O	2.60, s breit ^{b)}	2.97, m	5.46 dez $J_{\text{HH}}=6.5$ Hz	1.25, d	2.02, s	CDCl_3
$[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CHOCCH}_3]^+\text{I}^-$ <u>48</u> CH_3O	3.53, s	4.15, m	5.50, m	1.36, d	2.12, s $J_{\text{HH}}=6.5$ Hz	$\text{D}_2\text{O}/$ DMSO-d^6

a) 48 wurde durch Methylierung von 46 mit MeI dargestellt

b) An einem Bruker WP 200 MHz NMR-Gerät erhielt man Auflösung in zwei Signale (2.61 ppm und 2.58 ppm)

3.4.2. Synthese

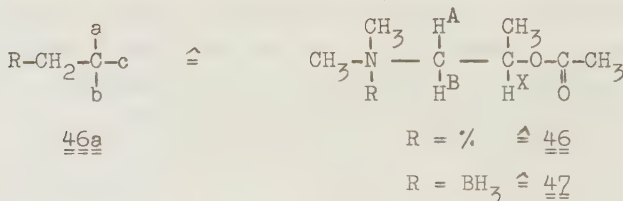
Die Darstellung erfolgte über 2-Acetoxy-3-dimethylaminopropan (46), das durch Acetylierung von 3-Dimethylamino-2-hydroxypropan mit Essigsäureanhydrid hergestellt wurde. Nach der Aufarbeitung mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung erhielt man es in Ausbeuten um 50 %. Seine weitere Umsetzung mit BH_3 -THF in Ether lieferte das Bora-Metacholin (47) in 80 proz. Ausbeute.



3.4.3. NMR-spektroskopische Daten

Die NMR-Daten von (47) und von Vergleichsverbindungen findet man in der Tabelle 13 und 14. Da es sich nicht mehr um Spektren 1. Ordnung handelt, werden die ^1H -NMR-Daten nachstehend erläutert.

Bei den drei Verbindungen der Metacholinreihe liegt ein prochirales C-Atom der NCH_2 -Gruppe vor, d.h. diastereotope Protonen. Diese Eigenschaft ist allen Verbindungen mit der all-



gemeinen Struktur (46a) gemeinsam. Es bedeutet, daß die beiden Methylenprotonen magnetisch nicht mehr äquivalent sind, was zu einem komplizierterem NMR-Spektrum führt, als man nach der Näherung erster Ordnung erwarten würde.

Das koppelnde Protonensystem ABX wurde nach der "Methode der effektiven Larmorfrequenzen"⁴⁶⁾ analysiert. Danach lassen sich an Hand des Originalspektrums theoretische Werte für die ^1H -chemische Verschiebung der Protonen A,B,X und deren Kopplungskonstanten berechnen. Mit diesen Werten und einem dafür geeigneten Rechenprogramm⁴⁸⁾ wurden die ^1H -NMR-Spektren simuliert und mit dem Originalspektrum verglichen. Bei richtiger Lösung decken sich beide Spektren. (Abb.15-16)

Nach den richtigen Lösungen zeigten (46) und (47) folgende ^1H -chemische Verschiebungen der Protonen A,B und X (genaue Berechnung s. Anhang).

Nr.	$\delta ^1\text{H}^{\text{A(B)}}$	$\delta ^1\text{H}^{\text{B(A)}}$	$\delta ^1\text{H}^{\text{X}}$ [ppm]
<u>46</u>	2.37	2.19	4.98
<u>47</u>	3.05	2.87	5.46
Nr.	$^3\text{J}_{\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{H}}\text{X}}$	$^3\text{J}_{\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{X}}$	$^2\text{J}_{\text{H}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}}$ [Hz]
<u>46</u>	+ 6.5	+ 6.5	- 12.5
<u>47</u>	+ 7.8	+ 2.1	-14.0

Die vicinalen Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} wurden auf ihren Informationsgehalt bezüglich der absoluten Konfiguration mittels der Karplus-Konroy-Kurve geprüft. Eine sichere Zuordnung von H^A und H^B bezogen auf das benachbarte Asymmetriezentrum konnte nicht getroffen werden.

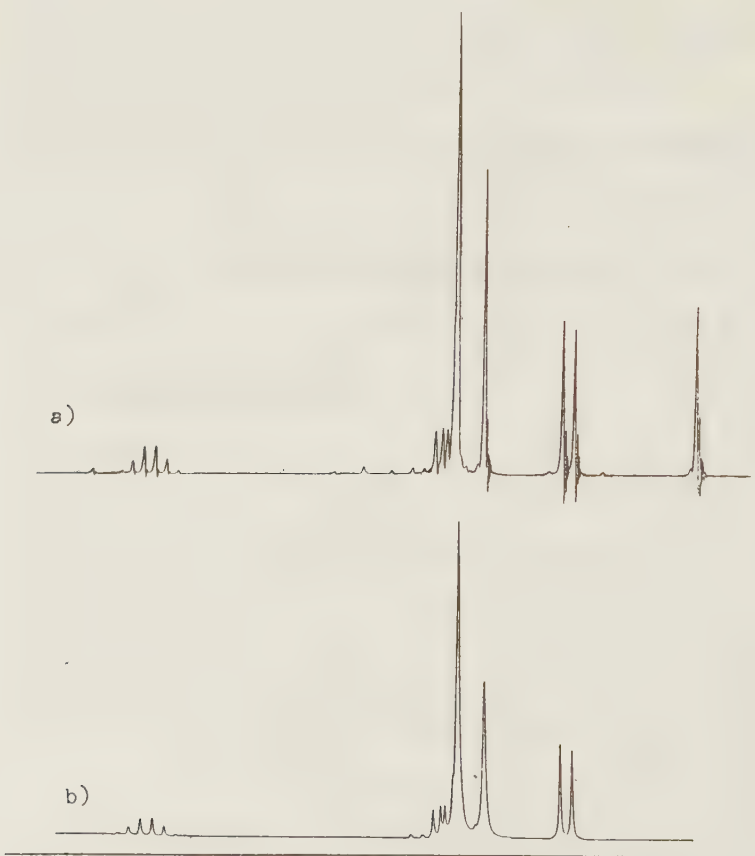
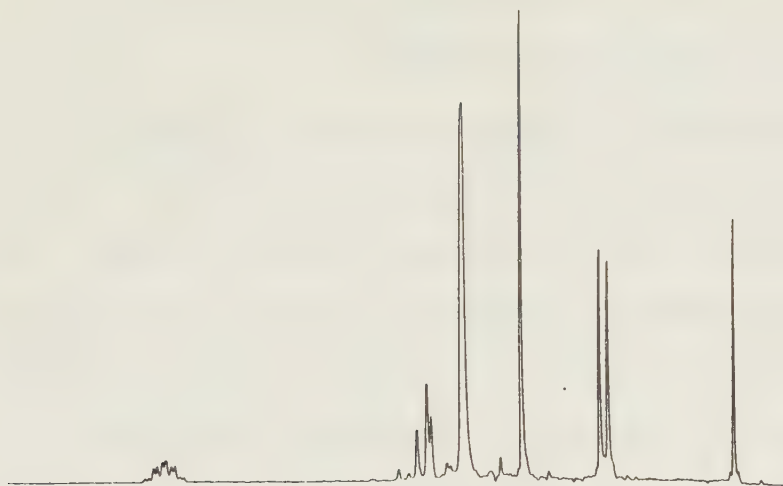
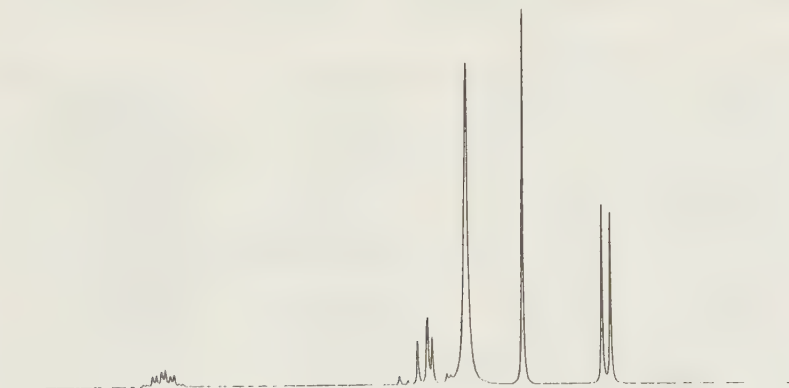


Abb.15 ^1H -NMR-Spektrum von 46
a) Originalspektrum in CDCl_3 mit i-TMS
b) Simuliertes Spektrum bei richtiger Lösung



a)



b)

Abb. 16 ^1H -NMR-Spektrum von 47

a) Originalspektrum in CDCl_3 mit i -TMS

b) Simuliertes Spektrum mit richtiger Lösung

3.5. Darstellung von Bora-Suxamethonium (50)

3.5.1. Pharmakologische Aspekte ⁴⁹⁾

Suxamethonium (51) gehört zu den peripheren Muskelrelaxantien, die die neuromuskuläre Übertragung an der Skelettmuskulatur (somatisches Nervensystem besitzt cholinergen Übertragungsmechanismus ohne Zwischensynapsen) hemmen, und zwar zur Gruppe der depolarisierenden Muskelrelaxantien. Diese verursachen eine lang anhaltende Depolarisation der neuromuskulären Endplatte und verhindern auf diese Weise die Erregungsübertragung durch Acetylcholin. Suxamethonium wird zur Relaxation vor allem bei Abdominaloperationen verwendet und wird von der unspezifischen Serumcholinesterase hydrolysiert. Die Beeinflussung der motorischen Endplatte u.a. durch Suxamethonium ist in Abb. 17 skizziert.

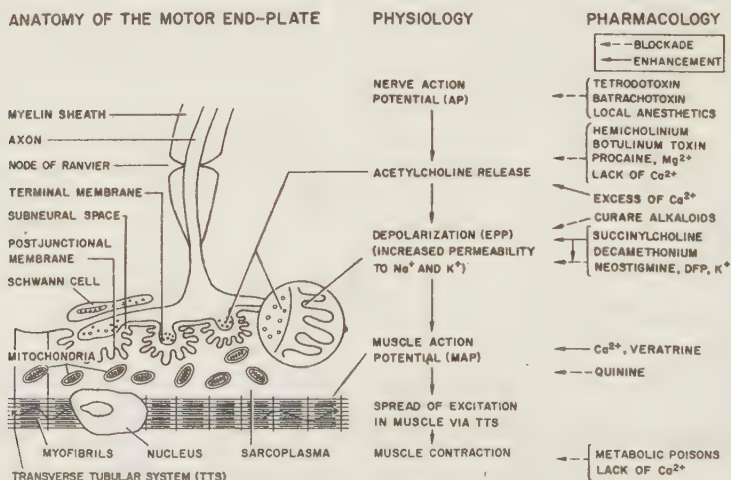
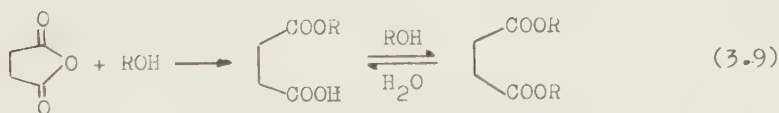


Abb.17 Wirkungsort von Suxamethonium (Succinylcholin) an der motorischen Endplatte (nach Goodman and Gilman, The pharmacological Basis of Therapeutics ⁴⁹⁾)

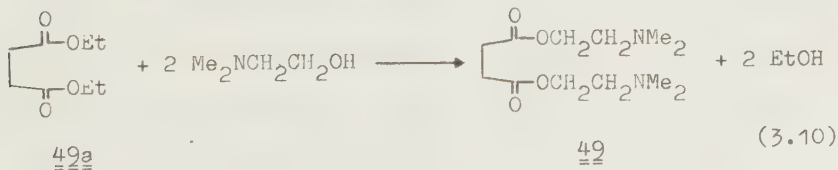
Ein Vergleich von (50) und (51) im pharmakologischen Test dürfte hier von besonderem Interesse sein, da gerade an (51) umfangreiche Struktur-Aktivitäts-Beziehungen aufgestellt wurden, u.a. auch die positive Ladungsdichte am Stickstoff untersucht wurde.⁴⁹⁾

3.5.2. Synthese

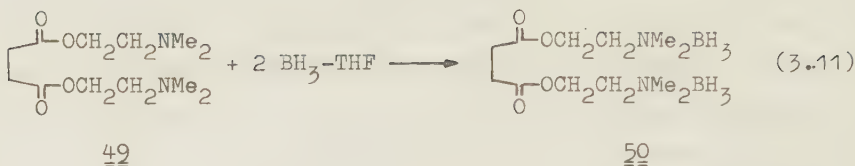
Die Umsetzung von Bernsteinsäureanhydrid mit Dimethylaminoethanol nach (3.9) ist auf Grund der ungünstigen Gleichgewichtslage schwierig.



Daher wurde eine basenkatalysierte Umesterung mit Bernsteinsäurediethylester mit Dimethylaminoethanol nach (3.10) durchgeführt, die dem Bis(dimethylaminoethyl)-bernsteinsäureester (49) in fast 70 % Ausbeute lieferte, da die Siedepunktsdifferenzen der Komponenten genügend groß waren.



Nach der Umsetzung mit BH_3 -THF in Ether erhielt man Bora-Suxamethonium in Ausbeuten von 80 %.



3.5.3. NMR-spektroskopische Daten

Die NMR-Daten der Verbindungen (49a-51) enthalten die Tab. 15 und 16. Es handelt sich um 'triviale' Spektren, die keiner weiteren Diskussion bedürfen. Die ^{11}B -NMR-Daten findet man in Tab. 19.

3.6. Darstellung von Bora-Pyridostigmin (55)

3.6.1. Pharmakologische Aspekte⁵⁵⁾

Pyridostigmin (56) gehört zur Gruppe der reversiblen Cholinesterasehemmer (indirekte Cholinomimetica). Dabei wird neben einer kompetitiven Hemmung über die Pyridiniumgruppe ein Carbamoyl-Rest auf das Enzym nicht kompetitiv, aber reversibel übertragen, im Gegensatz zu den Alkylphosphaten, die irreversibel an der Esterase gebunden werden und nur noch durch wesentlich stärkere Nukleophile (z.B. Oxime) als Wasser wieder abgelöst werden können (Abb. 18).

3.6.2. Synthese

Die Darstellung erfolgte aus dem 3-Hydroxypyridylcarbammat (54),

Tab.15 ^1H -NMR-Daten von 49, 49a, 50 und 51

$\delta^1\text{H}$ [ppm] von Verbindung Nr.	NCH_3	NCH_2	OCH_2	$-\text{CH}_2-$	CH_3	LM
<u>49a</u>	-	-	4.10, q $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$	2.52, s	1.20, t	CDCl_3
<u>49</u>	2.23, s	2.53, t	4.16, t $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$	2.60, s	-	CDCl_3
<u>50</u>	2.60, s	3.03, t	4.48, t $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$	2.60, s	-	CDCl_3
<u>51</u> ^{a)}	3.25, s	3.80, m	4.62, m	2.83, s	-	D_2O

a) 51 entspricht dem Ammoniumsalz von 49 und wurde aus diesem durch Methylierung mit MeI dargestellt

Tab.16 ^{13}C -NMR-Daten von 49, 49a, 50 und 51

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] von Verbindung Nr.	NCH_3	NCH_2	OCH_2	$-\text{CH}_2-$	C=O	CH_3	LM
<u>49a</u>	-	-	60.5	29.3	172.2	14.3	CDCl_3
<u>49</u>	45.6	57.8	62.3	29.0	171.9	-	CDCl_3
<u>50</u>	52.4	62.3	60.0	29.7	171.7	-	CDCl_3
<u>51</u> ^{a)}	54.9, t	65.5, t	59.9	29.7	174.2	-	$\text{D}_2\text{O}/$ DMSO-d^6
	$J_{\text{CN}} = 3.5 \text{ Hz}^{\text{b)}$						

a) s. Tab.15 a)

b) Auf Grund der symmetrischen Umgebung am Stickstoff wird hier wegen CN-Kopplung ein Triplett beobachtet



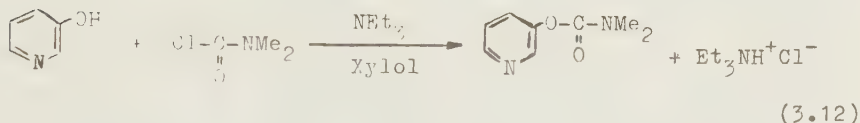
Abb. 18

Schema der Funktion der Acetylcholinesterase bei der Spaltung von Acetylcholin, Alkylphosphaten und Carbamaten

EH = freies Enzym, A = Acetyl, Ch = Cholin, P = Alkylphosphat

C = Carbamat (nach Forth-Henschler-Rummel, Pharmakologie und Toxikologie 50)

das nach einer modifizierten Patentvorschrift⁵¹⁾ in 75 proz. Ausbeute dargestellt wurde. HOFMANN-LA ROCHE⁵¹⁾ gaben kein



Et₃N als HCl-Fänger zu, dadurch vermindert sich die Ausbeute wegen der Bildung des Pyridiniumhydrochlorids auf 50 %. Die anschließende Umsetzung von (54) mit BH₃-THF in Ether lieferte (55) ohne Umkristallisieren in reiner Form und 84 proz. Ausbeute. BH₃ addiert erwartungsgemäß nicht an die Me₂N-Gruppe.



3.6.3. NMR-spektroskopische Daten

Die Zuordnung der in den Tab. 17 und 18 enthaltenen NMR-Daten ist problemlos. Die ¹¹B-NMR-Daten findet man in Tab. 19.

3.7. Chemisches Verhalten der dargestellten BH₃-Addukte

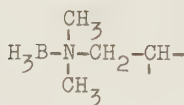
Die Addukte besitzen entweder die Struktureinheit I oder II.

Tab.17 ^1H -NMR-Daten von 54 und 55

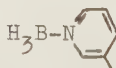
$\delta^1\text{H}$ [ppm] von Verbindung Nr.	CH_3N	aromat.-H	LM
<u>54</u>	3.07, s	8.44-8.77, m	CDCl_3
	3.02, s	7.22-7.80, m	
<u>55</u>	3.07, s	8.70-8.37, m	CDCl_3
	2.98, s	7.42-8.08, m	

Tab.18 ^{13}C -NMR-Daten von 54 und 55

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] von Verbindung Nr.	CH_3N	C=O	C-Ring	LM
<u>54</u>	36.7	154.0	148.3 146.1	CDCl_3
	36.4		143.6 129.3 123.7	
<u>55</u>	36.9	152.9	149.3 143.7	CDCl_3
	36.5		141.7 132.8 125.6	



I



II

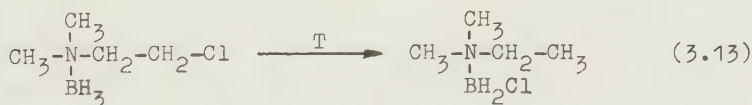
Dies belegen die in Tab.19 zusammengefaßten ^{11}B -NMR-Daten. Der gefundene Verschiebungsbereich ist typisch für die genannten Strukturelemente, gleiches gilt für die Kopplungskonstante $^1J_{\text{BH}}$.⁹⁵⁾ Das Vorliegen der BH_3 -Gruppe folgt eindeutig

aus dem 1:3:3:1-Quartett des ^{11}B -NMR-Signals.

Tab.19 ^{11}B -NMR-Daten von verschiedenen Amin-Boran-Addukten in CDCl_3

Nr.	<u>48</u>	<u>44</u>	<u>47</u>	<u>50</u>	<u>53</u>	<u>55</u>
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	-9.8,q	-10.3,q	-9.2,q	-9.6,q	-9.8,q	-11.9,q
$^1J_{\text{BH}}$ [Hz]	96	90	88	90	96	88

Interessanterweise wird bei erhöhten Temperaturen, wie sie bei der Aufarbeitung der Addukte teilweise auftreten (ca. 100°C), keine Umlagerung des Typs I nach (3.13) festgestellt, wie sie bei Verbindungen des Typs $\text{Me}_2(\text{XCH}_2\text{CH}_2)\text{NBH}_3$ ($\text{X} = \text{Hal}$) beobachtet wurde⁵⁶).



Auch erfolgt bei diesen Temperaturen keine Reduktion der Acyloxygruppen.

(55) zeigt ähnliche Eigenschaften wie andere substituierte Pyridin-Borane (hoher Schmelzpunkt (ca. 100°C), hohe hydrolytische Stabilität)¹²⁰ und keine Selbstreduktion unter den gegebenen Synthesebedingungen.

Alle dargestellten BH_3 -Addukte zeigen bei RT eine hohe hydrolytische Stabilität gegen Methanol, Methanol/ H_2O , THF/ H_2O und THF/physiologische Kochsalzlösung. Die Halbwertszeiten liegen durchweg im Bereich von mehreren Tagen.

3.8. Infrarot-spektroskopische Untersuchungen

Die BH-Valenzschwingungen treten alle bei der gleichen Frequenz auf (breite, starke Bande bei 2360 cm^{-1} mit starker Schulter bei 2320 cm^{-1} und scharfe, mittelstarke Bande bei 2280 cm^{-1}). Die BH_3 -Addition beeinflusst ν_{CO} nicht, wie ein Vergleich der IR-Daten von freiem Amin, Amin-Boran und Ammoniumsalz ergibt. Die symmetrischen und antisymmetrischen CH-Valenzschwingungen liegen im Bereich von $2900 - 3000\text{ cm}^{-1}$, wobei die charakteristischen Banden um 2800 cm^{-1} für die CH- (NCH_3) -Valenzschwingungen des freienamins verschwunden sind. CN- und BN-Schwingungen können nicht zugeordnet werden. Zur besseren Veranschaulichung sind am Beispiel der Gruppe Acetylcholin, Bora-Acetylcholin und 1-Acetoxy-2-dimethylaminoethan die Änderungen der Schwingungsfrequenzen innerhalb der Gruppe an Hand der Abb. 19-21 verdeutlicht.

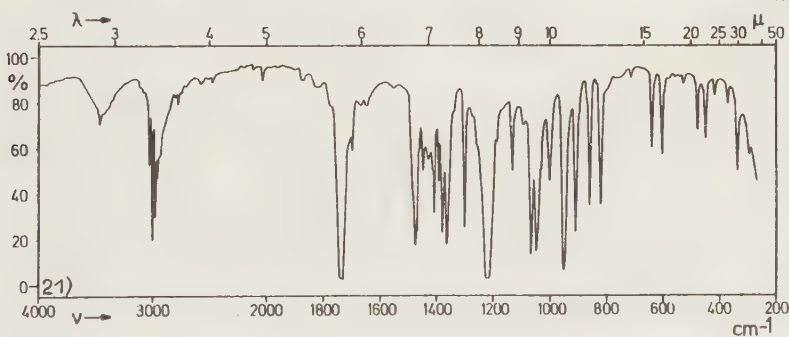
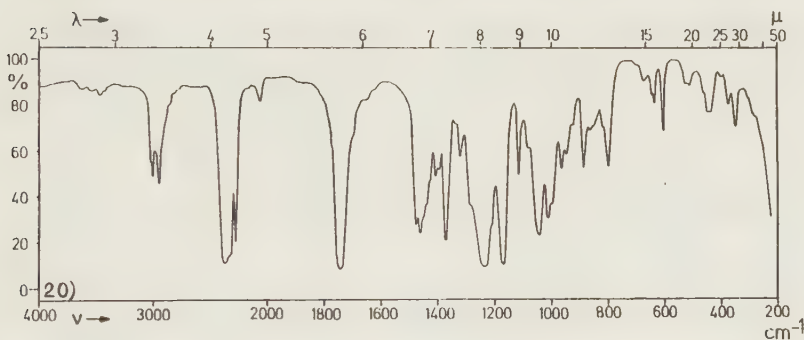
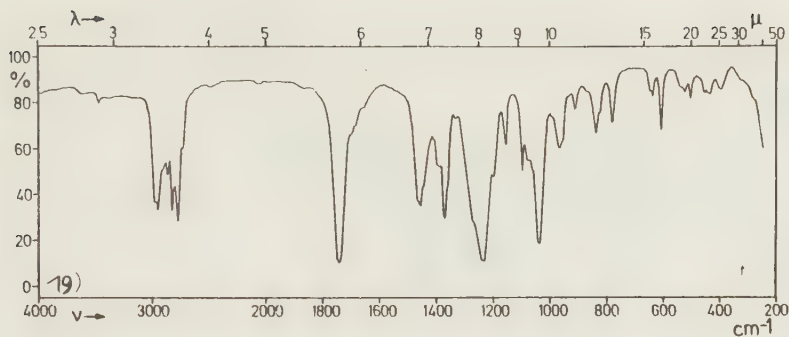


Abb. 19 Infrarotspektrum von $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ (fl.)

Abb. 20 Infrarotspektrum von $\text{H}_3\text{B}(\text{Me})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ in KBr

Abb. 21 Infrarotspektrum von $\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OAc I}^-$ in KBr

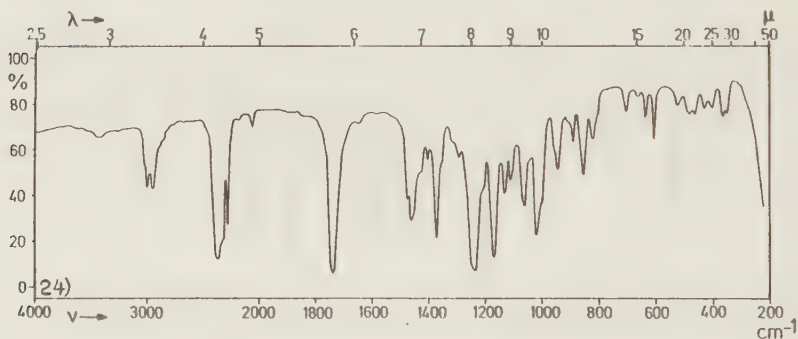
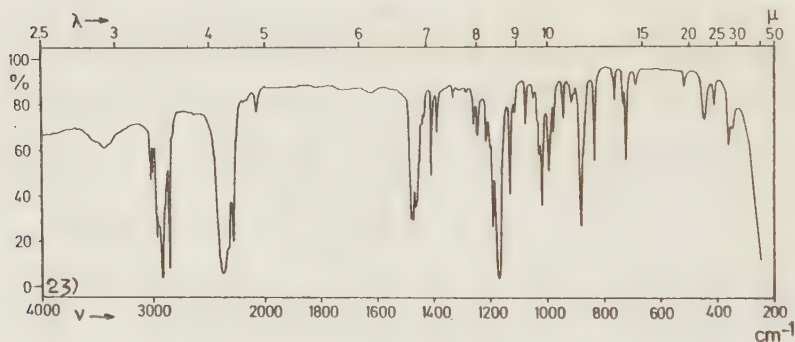
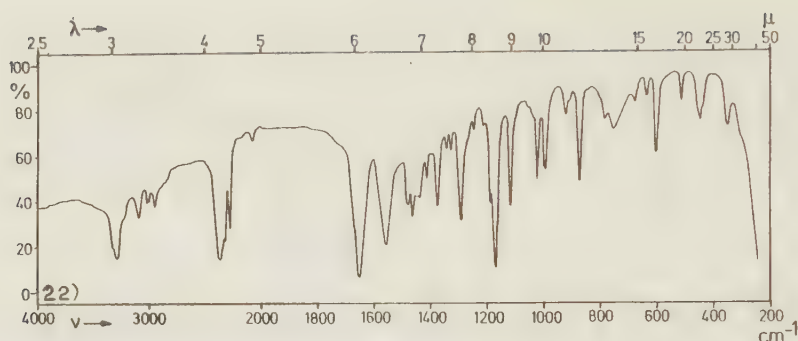


Abb. 22 Infrarotspektrum von $\text{H}_3\text{B}(\text{Me})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHAc}$ in KBr

Abb. 23 Infrarotspektrum von $[\text{H}_3\text{BMe}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6]_2$ in KBr

Abb. 24 Infrarotspektrum von $\text{H}_3\text{BMe}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OAc}$ in KBr

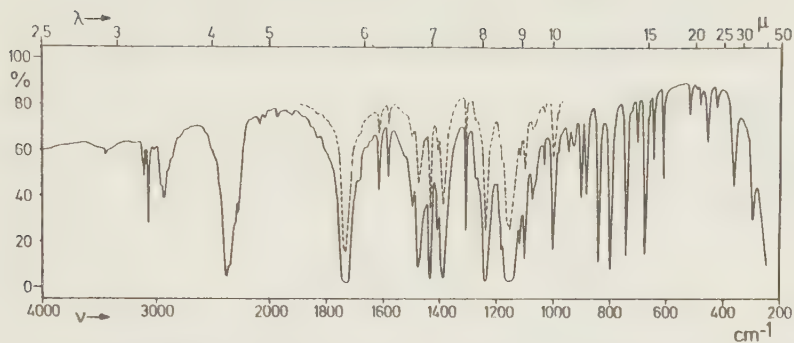


Abb.25 Infrarotspektrum von $\text{H}_3\text{BNC}_5\text{H}_4\text{CONMe}_2$ in KBr

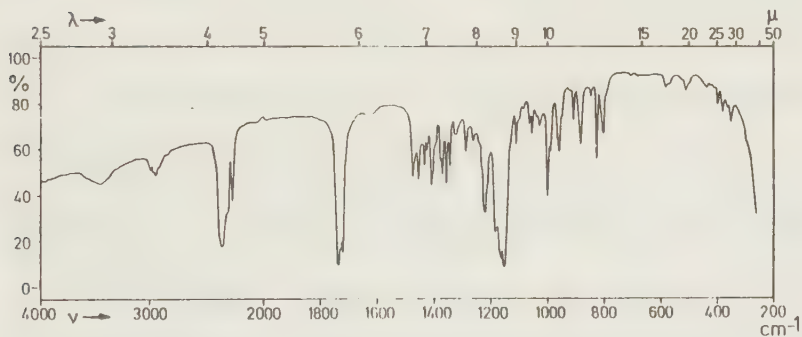
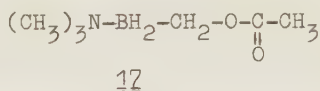


Abb.26 Infrarotspektrum von $[\text{H}_3\text{BMe}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}_2]_2$
in KBr

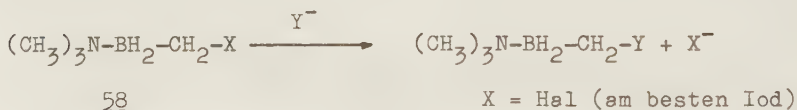
4. Versuche zur Darstellung von Trimethylamin-acetoxymethylboran (Bora-Acetylcholin) (17)

4.1. Einleitung

Pharmakologische Aspekte von (17) wurden bereits in den vor-
ausgehenden Kapiteln diskutiert.



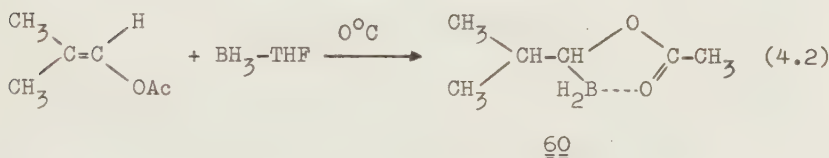
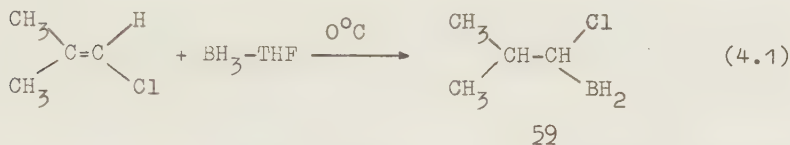
Die Synthese eines derartig einfachen Moleküls sollte keine
Probleme bieten, läßt sich dieses doch auf den Verbindungstyp (58) zurückführen, dessen Substituent X nukleophil austauschbar sein sollte.



Verbindungen des Typs (58) sind bisher nahezu unbekannt bzw. die wenigen bekannten Verbindungen kaum charakterisiert. Dies gilt auch für das (58) zugrunde liegende Boran $\text{BH}_2\text{CH}_2\text{X}$. Auch für Organylderivate $\text{R}_2\text{BCH}_2\text{X}$ gibt es nur wenige Beispiele. Die Knüpfung der BC-Bindung in (58) ist auch durch Hydroborierung nicht möglich. Die nachfolgende Übersicht führt Reaktionen an, die bei entsprechender Abwandlung für eine Synthese von (17) verwendbar scheinen. Es handelt sich um Methoden zur Erzeugung α -C-Substituierter Borane.

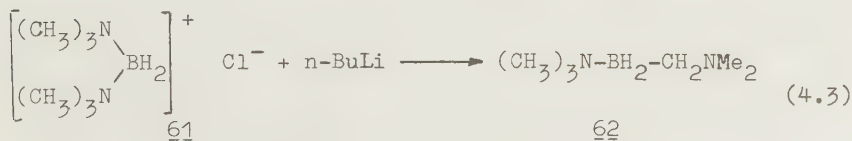
H.C.BROWN et al.⁵⁹⁾ kamen durch Hydroborierung von 1-Chlor-

2-methylpropen und 1-Acetoxy-2-methylpropen nach (4.1) und (4.2) zu den α -C-substituierten Alkylboranen (59) und (60).

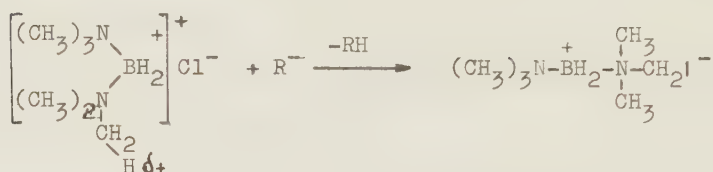


Von D.J.PASTO wird (59) in THF als Dimeres postuliert⁶⁰⁾. Bei (60) fand man eine erstaunliche Hydrolysestabilität, was der in (4.2) angedeuteten Bor-Sauerstoff-Koordination zugeschrieben wird⁵⁹⁾. Trimethylamin-Addukte von (59) und (60) wurden nicht dargestellt. Man kann jedoch ansehen, daß ein $\text{H}_2\text{B}-\text{CH}-\text{X}$ -System stabil ist, und dies sollte auch für seine Trimethylamin-Addukte gelten.

N.E.MILLER⁶¹⁻⁶³⁾ beschrieb ein dem System (58) sehr naheste-hendes Molekül (62). Er erhält es durch Deprotonieren von Bis-(trimethylamin)dihydroboronium-chlorid (61) mit n-Butyllithium in geringen Ausbeuten nach (4.3).



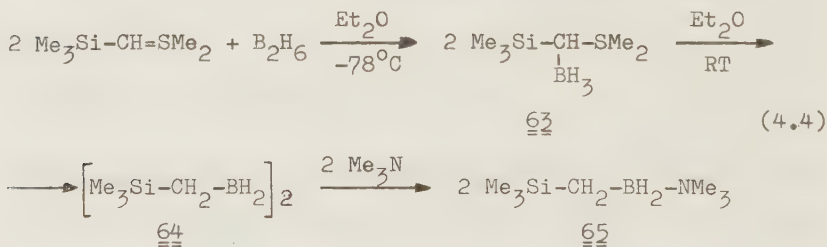
Dabei wird im ersten Schritt eines der aziden Protonen der Amin-Gruppe abstrahiert,



dem sich eine 1.3-Umlagerung anschließt.

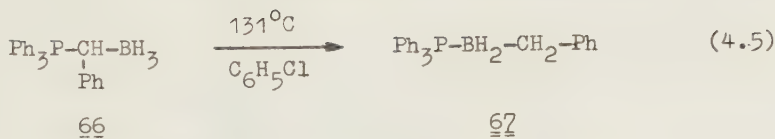


Auch, die folgende, elegante Synthese von Trimethylamin-trimethylsilylethylboran (65) geht auf N.E.MILLER⁶⁴⁾ zurück.



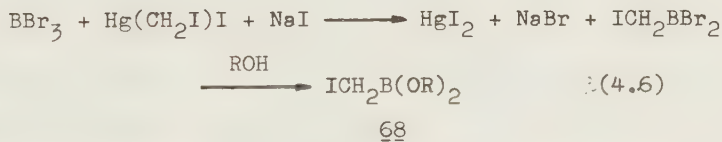
Das BH_3 -Addukt des Methylen-Sulfurans (63) ist nur bei tiefen Temperaturen stabil und lagert bei RT zum Alkylboran (64) um. Eine analoge Umlagerung beobachtete R.KÖSTER⁶⁵⁾ bei Boran-Addukten von Phosphoryliden. Nach (4.5) lagert das im Gegensatz zu (63) leicht isolierbare Triphenylphosphin-benzylidenboran (66) beim Erhitzen zum Triphenylphosphin-benzylboran

(67) um.

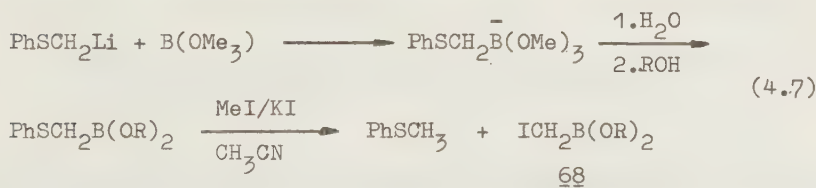


All diese Verbindungen besitzen zwar die Struktur $\text{D}-\text{BH}_2\text{CH}_2\text{X}$, doch läßt sich X nicht nukleophil verdrängen.

α -Halogenmethylborane erhielt D.S.MATTESON⁶⁶⁾ durch Ummetallieren mit Iodmethylquecksilberiodid. Der isolierte Ester (68) fällt allerdings nur in mäßiger Ausbeute an.

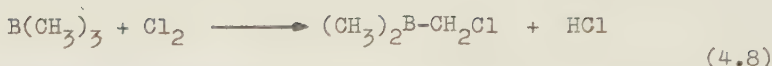


Höhere Ausbeuten liefert der Reaktionsweg (4.7)^{67,68)}.

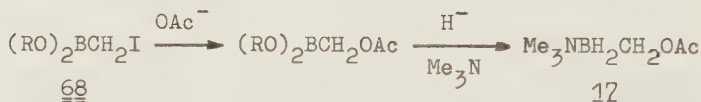


Das Iod in (68) (mit verschiedenem Rest R) zeigte die für unsere Zwecke notwendige hohe Reaktivität zur nukleophilen Substitution.

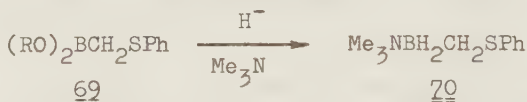
R.SCHAEFFER und L.J.TODD⁸⁷⁾ erhielten durch kontrollierte Chlorierung von Bortrimethyl Chlormethyldimethylboran, dessen Chloratom ebenfalls nukleophil substituierter ist.



Nach diesem Überblick erscheint es zweckmäßig, zunächst ein Boran vom Typ (68) darzustellen, danach die Acetoxygruppe einzuführen, der dann die Hydrierung am Bor-Atom unter Aminadduktbildung folgen muß.



Eine derartige Hydrierung läßt sich, wie in Kap. 2 gezeigt wurde leicht mit $LiAlH_4$ durchführen. Doch ebenso gut werden mit $LiAlH_4$ funktionelle Gruppen wie Ester und Halogen reduziert. Dies stellt einen Erfolg bereits in Frage. Eine Reduktion von (69) zu (70) wirft dieselben Probleme auf.

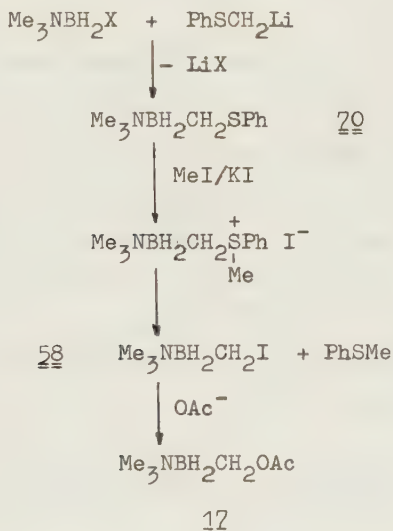


Deshalb wurde versucht, (17) auf völlig anderem Weg darzustellen.

Die geplante Synthese von (58) benötigt (70) als Vorstufe. (58) sollte daraus nach einer gängigen Methode über die Spaltung einer Sulfoniumverbindung^{68,102} analog (4.7) darstellbar sein.

Die Synthese von (70) versuchten wir über direkte B-C-Bindungsknüpfung durch Reaktion von RLi mit $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{X}$.

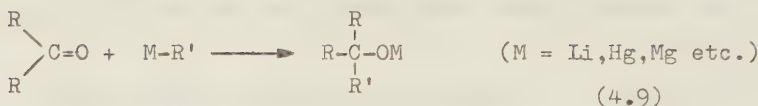
Schema 6 Syntheseplan zur Darstellung von 17



4.2. Substitutionsreaktionen an vierfach-koordinierten Boranaddukten

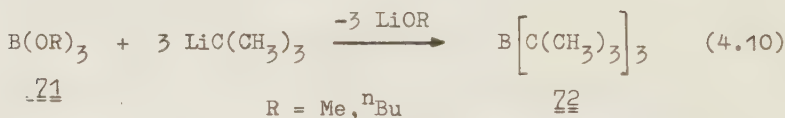
4.2.1. Reaktion von Trimethylamin-iodboran mit Alkylolithiumverbindungen

Die Reaktion von metallorganischen Verbindungen mit Carbonylverbindungen, die zur C-C-Verknüpfung führt, ist vergleichbar



mit dem Aufbau einer B-C-Bindung aus Alkoxyboranen und Alkyl-lithiumverbindungen.

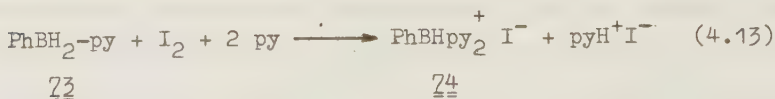
Beispielsweise gelang es T.TAEGER⁶⁹⁾ durch Umsetzung von tert. Butyllithium mit den Tris-alkoxyboranen (71) das Tri(tert.-butyl)boran (72) darzustellen.



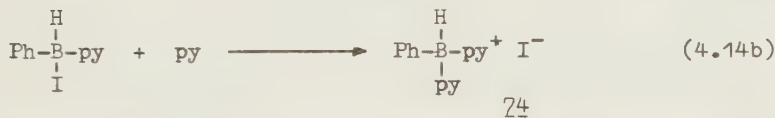
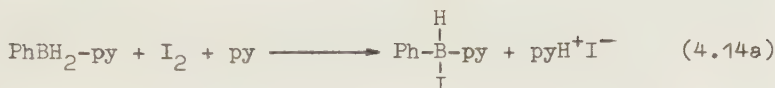
Die Reaktion läßt sich auch zur Monosubstitution anwenden, wie D.S.MATTESON⁶⁷⁾ zeigte.



Im Gegensatz zu den Substitutionen am dreifachkoordinierten Bor können Substitutionen am vierfachkoordinierten in Analogie zur nukleophilen Substitution an Alkylhalogeniden ablaufen. J.E.DOUGLASS⁷¹⁾ fand z.B., daß Pyridin-phenylboran (73) mit Iod und überschüssigem Pyridin zu einem Monohydroboroniumsalz (74) reagiert.

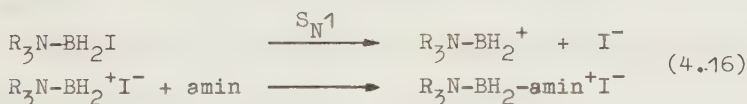


Dieses Ergebnis läßt sich durch eine zweistufige Reaktionsfolge erklären.

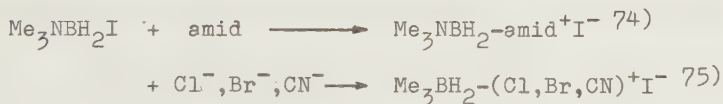


Im Schritt 4.14b tritt somit eine nukleophile Substitution nach einer Art $\text{S}_{\text{N}}1$ - oder $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion auf.

G.E.RYSCHKEWITSCH⁷²⁾ untersuchte diesen Reaktionstyp eingehender und führte auch kinetische Studien über die Einwirkung von Aminen auf Amin-iodborane durch^{72,73)}. Die kinetischen Daten entschieden gegen einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus und bestätigen eindeutig den bimolekularen Reaktionsverlauf nach 4.15.



Der Reaktionstyp 4.15 läßt sich vielseitig abwandeln; Beispiele sind:



4.2.1.1. Reaktion von Trimethylamin-iodboran mit n-Butyllithium

Setzt man als Nukleophile Lithiumorganyle ein, dann sollten gemäß (4.17) Monoorganylboran-Amine entstehen.



75

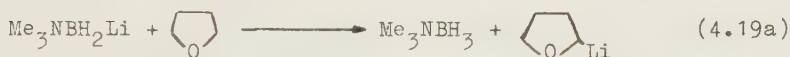
In unserem Fall war LiCH_2SPh als lithiorganische Verbindung einzusetzen. Als Modellfall der Untersuchung setzten wir aber zunächst n-Butyllithium ein. Die Untersuchung der Reaktion (4.17) bei 0°C in THF führte jedoch fast ausschließlich zur Bildung einer Verbindung, die im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Quartett bei -7.8 ppm ($J_{\text{BH}} = 98$ Hz) ergibt. Dies ist nur mit der Bildung einer Trialkylamin-Boran-Spezies, möglicherweise Me_3NBH_3 , vereinbar⁹⁵). Als Nebenprodukt entsteht eine Bor-Verbindung (ca. 10%), die im ^{11}B -NMR-Spektrum zu einem scharfen Singulett bei 2.8 ppm führt. Bei -78°C läuft die Reaktion sehr langsam ab. Im ^{11}B -NMR-Spektrum, das während des Erwärmens auf RT aufgenommen wurde, fand man neben R_3NBH_3 und (75) ein breites Signal bei ca. -5 ppm und ein scharfes Singulett bei -17.5 ppm, welches einem Tetraalkylborat zuzuordnen ist. Das Entstehen von R_3NBH_3 läßt sich nur so erklären, daß im ersten Reaktionsschritt (4.18) eine Umlithiierung eintritt, welche auch



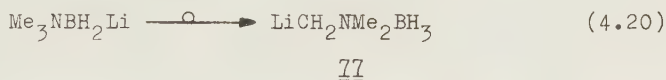
75

76

in der organischen Chemie zur Darstellung von Lithiumorganyle-
 len verwendet wird ⁷⁶⁾. Für den Folgeschritt bieten sich zwei
 Möglichkeiten an. Entweder abstrahiert (76) nach (4.19) ein
 Proton von THF oder einem weiteren Molekül (75),



oder es deprotoniert nach (4.20) intramolekular.

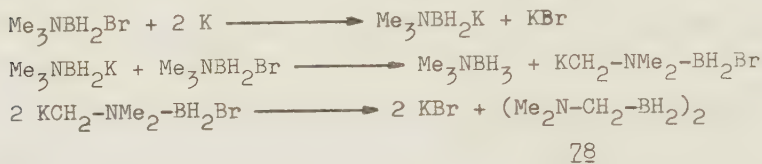


Reaktion (4.20) ist die wesentlich wahrscheinlichere, da sie
 auf Grund der günstigeren Orientierung von Proton und freiem
 Elektronenpaar am Bor sofort nach Bildung von (76) ablaufen
 sollte. Die geringe Menge an Tetraalkylborat deutet auf Alkyl-
 hydridoborate als Nebenprodukte hin (s. 4.2.2.3.).

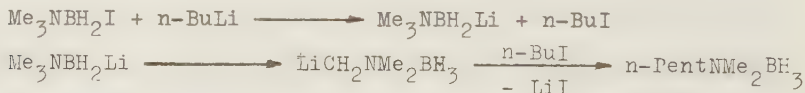
Eine analoge Reaktion in Toluol bei RT durchgeführt, führt
 zu einem ähnlichen Ergebnis, nur, daß bis zur quantitativen
 Bildung von R_3NBH_3 mehrere Tage vergehen. Dabei fällt LiI aus
 der Lösung aus. In Benzol reagiert das Gemisch bei Erreichen
 der Siedetemperatur innerhalb einiger Sekunden ab.

Diese Beobachtungen ähneln den Ergebnissen von G.E. RYSCHKE-
 WITSCH ¹¹⁹⁾ der die Reaktion von Trimethylamin-halogenboranen
 mit Na/K-Legierung untersuchte und in etherischen Lösungsmit-
 teln hauptsächlich Me_3NBH_3 erhielt.

L.A.LARSEN⁷⁷⁾ hingegen beobachtete bei der Reaktion von Trimethylamin-bromboran mit Na/K-Legierung in flüssigem Me₃N die Bildung des Dimeren von Dimethylaminomethylboran (78), was er mit folgender Reaktionssequenz begründet.



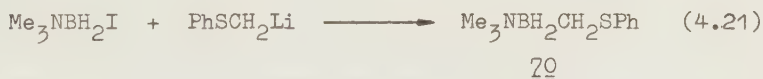
Da (78) in der hier durchgeführten Reaktion nicht auftritt, läßt sich bereits Reaktion (4.19b) ausklammern. Da die THF-Protonen noch weniger azid als die der Me₃N-Gruppe in (75) sind, ist auch (4.19a) auszuschließen. Somit stellt sich die Frage nach dem Verbleib von (77). Da es in α -Stellung mit der Me₂NBH₃-Gruppe einen elektronenziehenden Substituenten besitzt, ist eine Stabilisierung des Carbanions zu erwarten, was den nukleophilen Charakter gegenüber dem deprotonieren hervorhebt. Eine Kupplungsreaktion mit dem nach (4.18) entstandenen n-BuI ist somit denkbar. Eine Isolierung definierter Trialkylamin-Borane ist bisher noch nicht gelungen. Auf Grund dieser Überlegungen erscheint folgende Gesamtreaktion wahrscheinlich:



Da diese Reaktion nicht zum benötigten Me₃NBH₂R führte, wurde sie nicht weiter untersucht.

4.2.1.2. Reaktion von Trimethylamin-iodboran mit Phenylthio- methylolithium

Phenylthiomethylolithium wurde nach D. SEEBACH⁷⁸⁾ in situ aus n-BuLi, Methylphenylsulfid und DABCO in THF dargestellt. Bei -10°C wurde zu dieser Lösung eine aliquote Menge von (75) in THF gegeben. Es wurde auf RT erwärmt und das ¹¹B-NMR-Spektrum untersucht. Nach 15 Minuten war noch keine Reaktion eingetreten. Nach 80 Minuten lagen noch immer 60 % unumgesetztes (75) neben 20 % gebildeten R₃NBH₃ vor. Bei -3.2 ppm trat mit 10 % der Gesamt-¹¹B-Intensität (¹J_{BH} ≈ 100 Hz) ein Triplett auf. Wir ordnen dieses Signal der Verbindung Me₃NBH₂CH₂SPh zu, deren Kopplungskonstante J(BH) wegen Signalüberlagerungen nicht exakt zu ermitteln war.

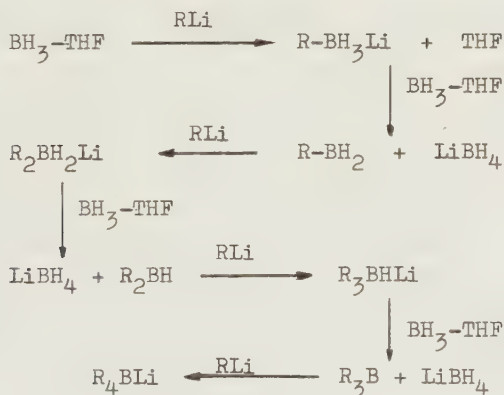


(vgl. Me₃NBH₂CH₂SCH₃, δ¹¹B = -3.9 ppm, ¹J_{BH} = 99 Hz)

Das beobachtete R₃NBH₃ könnte auf dem gleichen Weg entstanden sein, wie bei der in 4.2.1.1. beschriebenen Reaktion. Im vorliegenden Fall läuft die Reaktion wesentlich langsamer ab. Dies entspricht dem Befund, daß Umlithierungen bevorzugt in die Richtung ablaufen, in der ein stabileres Lithiumorganyl entsteht¹⁰³⁾. Da aber mit dem Phenylthiomethylolithium bereits eine sehr stabilisierte Spezies vorliegt, sollte eine Umlithie-

trihydridoborate zu lenken. So treten in Abhängigkeit von Rest R (aus sterischen Gründen) alle möglichen Boratspezies $R_{4-n}BH_n^-$ auf. Der Grund dafür ist, daß in THF leicht eine Hydridübertragung vom Alkyltrihydridoborat auf BH_3 -THF unter Substitution von THF erfolgt. Das entstehende Alkylboran wird als Lewis-Säure sofort von einem Molekül RLi unter Bildung des Dialkyldihydridoborats angegriffen, welches unter Hydridübertragung mit BH_3 -THF reagiert. Danach eignet sich die Umsetzung von LiR mit BH_3 -THF in THF nicht zur Darstellung der Organyltrihydridoboraten.

Schema 7 Reaktionsschema von RLi + BH_3 -THF in THF



Generell ist es schwierig, Alkalisalze mit RBH_3^- und $R_2BH_2^-$ -Anionen darzustellen, zumal sich in der Literatur nur spärliche Angaben finden und erst in jüngster Zeit Lösungen mit Salzen dieser Anionen beschrieben wurden⁸⁶⁾. T.WARTIK und H.J.SCHLESINGER⁷⁹⁾ beschrieben die Synthese von $Li[CH_3BH_3]$,

E.WIBERG, H.NÖTH und J.E.F.EVANS⁸⁰⁾ die Isolierung von $\text{Li}[\text{Ph-BH}_3]$, Z.I.ZAHKARKIN⁸¹⁾ die Darstellung von Lithium- und Natrium-isobutyltrihydridoborat und schließlich R.KÖSTER⁸²⁾ die Synthese von Natrium-propyltrihydridoborat. Bei diesen Reaktionen handelt es sich hauptsächlich um Komproportionierungen und Reduktion der entsprechenden Borane mit Alkalihydriden. Diese Methoden sind jedoch nicht allgemein verwertbar, da sie praktisch von Boran ausgehen, das in unserem Falle erst aus den Hydridoboraten dargestellt werden soll.

4.2.2.2. Versuche zur Reaktion von Alkylolithiumverbindungen mit Dimethylsulfid-boran

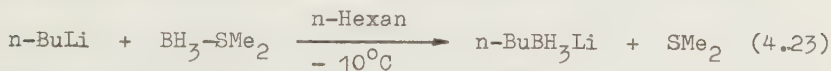
4.2.2.2.1. Reaktion von n-Butyllithium mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$

Daß die selektive Reaktion von $\text{BH}_3\text{-THF}$ und Lithiumorganylen zu den entsprechenden Alkyltrihydridoboraten nicht gelingt, liegt offensichtlich daran, daß diese in THF sehr aktiv sind und leicht ein Hydridion auf das schwache Addukt $\text{BH}_3\text{-THF}$ übertragen. Man muß also diese Hydridübertragung gegenüber der Substitution von R^- an BH_3 -Donor kinetisch hemmen, die Polarität des Lösungsmittels senken und ein stabileres BH_3 -Addukt verwenden. Dazu bietet sich $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ an.

In einem Vorversuch wurde bei RT langsam eine aliquote Menge n-Butyllithium in Hexan zu $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ gegeben. In exothermer Reaktion bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag, der mit wenig THF in Lösung gebracht wurde. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte danach die Bildung von 50 % LiBH_4 , 41 % $\text{LiH}_3\text{B-Bu}^n$

und 90 % LiBu_4^n an. Dieses Verhältnis änderte sich nicht beim Stehenlassen der Lösung bei RT. In einem weiteren Versuch, bei -10°C durchgeführt, wurde eine äquivalente Menge $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ langsam zu einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft. Während die Mischung bei dieser Temperatur gerührt wurde, bildete sich langsam ein farbloser Niederschlag. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel wurde in THF gelöst und das ^{11}B -NMR-Spektrum untersucht. Es hatten sich 77 % n-Bu- BH_3Li , 20 % LiBH_4 und 30 % LiBu_4^n gebildet.⁺) Daraus ergibt sich:

Legt man n-BuLi in Hexan vor, so ist bei der Zugabe von $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ stets ein örtlicher Überschuß an Lithiumorganyl vorhanden; unter diesen Bedingungen dominiert die Me_2S -Verdrängung unter Bildung des n-Butyltrihydridoborats. Die Hydridübertragung wird auch durch Fällung von BH_3R^- als Lithiumsalz unterbunden. Obwohl Me_2S kaum in Hexan löslich ist, trägt es scheinbar soviel zur erhöhten Polarität des Mediums bei, daß die Disproportionierung nicht völlig verhindert wird. Ob die im Vergleich zu $\text{BH}_3\text{-THF}$ erhöhte Adduktstabilität von $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ auch zur Steuerung des Reaktionsablaufs in Richtung der Bildung von Trihydridoborat beiträgt, kann noch nicht sicher gesagt werden. Auf jeden Fall ist es möglich Reaktion (4.23) in Richtung der Alkyltrihydridoborate kinetisch zu steuern.



⁺ Wird diese Reaktion in Gegenwart von THF durchgeführt, so beobachtet man auf Grund des gestiegenen basischen Charakters von n-BuLi in THF Deprotonierungsfolgeprodukte wie $\text{MeSCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$. Als Hauptprodukt tritt LiBH_4 auf, was durch die üblichen Disproportionierung in THF hervorgerufen wird (Daten s. Versuch 27)

4.2.2.2. Reaktion von n-Butyllithium-DABCO-Komplex mit Dimethylsulfid-boran

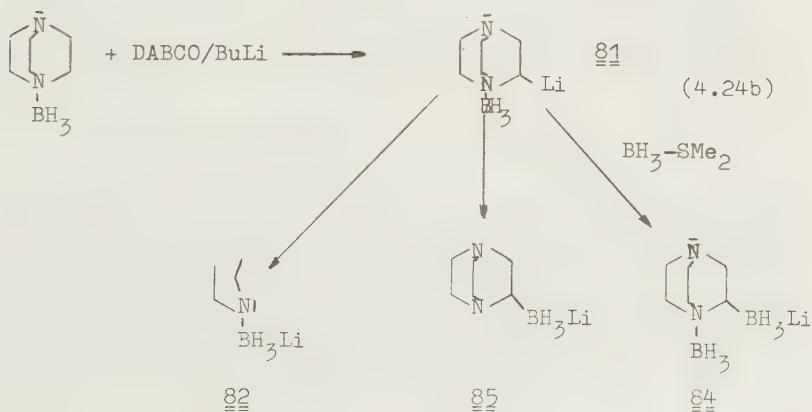
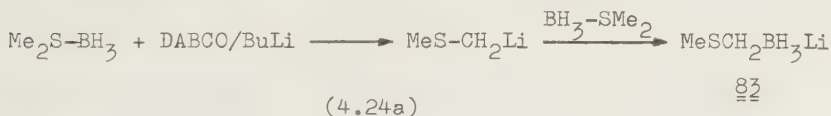
Für unser Syntheseziel war es von großem Interesse, ob sich Reaktion (4.23) auch auf die Darstellung von Phenylthiomethyl-trihydridoborat (80) anwenden läßt. Die Verhältnisse sind nämlich für diese Reaktion komplizierter, da sich Phenylthiomethyl-lithium nur in THF mit durch DABCO aktivierten n-Butyllithium darstellen läßt, und THF die Disproportionierung von RBH_3^- begünstigt. Außerdem bildet DABCO mit " BH_3 " ein Mono- bzw. Bis-Addukt⁸³).

Für Vorversuche wurde das System n-BuLi/DABCO/ $\text{H}_3\text{B-SMe}_2$ gewählt. Da bei der Zugabe von DABCO zu einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan immer der DABCO-Komplex ausfiel, konnte auf etherische Lösungsmittel nicht verzichtet werden. Es gelang jedoch, bereits mit Ether eine ausreichende Löslichkeit zu erzielen. Bei -78°C wurde dann die entsprechende Menge $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ zugetropft. Man ließ auf RT erwärmen und untersuchte das ^{11}B -NMR-Spektrum der klaren Lösung. Es zeigte sich ein Quartett (70 %) bei -10.8 ppm ($^1\text{J}_{\text{BH}} = 99 \text{ Hz}$) sowie ein Quartett (30 %) bei -16.4 ppm ($^1\text{J}_{\text{BH}} = 87 \text{ Hz}$). Das Signal bei -10.8 ppm ist eindeutig dem Bisboran-Addukt von DABCO ($\delta^{11}\text{B} = -10.9 \text{ ppm}$, 97 Hz , CH_3CN ⁸³) zuzuordnen. Das zweite Signal ist nicht ohne weiteres zuzuordnen. Ein wichtiger Hinweis ist, daß bei der Reaktion trotz der Anwesenheit von Ether kein LiBH_4 entsteht. Dies bedeutet, daß sich überhaupt kein Alkyltrihydridoborat gebildet hat. In Betracht gezogen werden müssen jedoch als

Nebenreaktion Deprotonierungen durch den DABCO/n-BuLi-Komplex. Diese können am Me_2S und am DABCO- BH_3 -Addukt eintreten.*

Trotz unterschiedlich gewählter Versuchsbedingungen gelang es nicht, das $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9\text{BH}_3]$ in akzeptablen Ausbeuten zu erhalten. Setzt man statt 2 Mol 3 Mol $\text{Me}_2\text{S}-\text{BH}_3$ ein, dann beobachtet man nur wieder eine vollständige 'Disproportionierung' der Alkylhydridoborate zu BH_4^- und Alkylboran.

* Die Weiterreaktion zu den Trihydroboraten (83-85) nach 4.24a und b wird nicht beobachtet, was die unterbliebene Bildung von LiBH_4 andeutet. Somit bleibt noch die Möglichkeit, daß sich (81) unter Ringöffnung zu einer Verbindung mit dem Strukturelement (82) umlagert. Das vergleichbare $\text{Na}[\text{H}_3\text{B}-\text{NMe}_2]$ zeigt in Diglyme ein $\delta^{11}\text{B}$ von -14.7 ppm mit ($^1J_{\text{BH}} = 87 \text{ Hz}$)⁸⁴). Eine ähnliche Zersetzungsreaktion des n-BuLi/TMEDA-Komplexes zu Me_2NLi unter Verharzung wird beobachtet⁸⁷).



4.2.2.2.3. Reaktion von n-Butyllithium-TMEDA-Komplex mit Dimethylsulfid-boran

Nach den erfolglosen Versuchen, $\text{Li}[\text{H}_3\text{BCH}_2\text{SC}_6\text{H}_5]$ bzw. im Modellfall $\text{Li}[\text{BuBH}_3]$ darzustellen, bot sich als Alternative die Umsetzung von $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ mit Methylthiomethylithium-TMEDA-Komplex 85) an. Diese Organometallverbindung besäße den großen Vorteil, in Hexan gut löslich zu sein. Als Modellsystem diene der ebenfalls lösliche n-Butyllithium-TMEDA-Komplex.

Bei der Reaktion von äquivalenten Mengen $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ und n-BuLi/TMEDA-Komplex in Hexan bei 0°C bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Der Ansatz wurde mit THF versetzt, um die entstandenen Hydridoborate zu lösen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte folgende Signale.

$\delta^{11}\text{B}[\text{ppm}]$	$^1J_{\text{BH}}[\text{Hz}]$	Zuordnung	Vergleichswerte
- 9.1, q	99	TMEDA-2BH ₃	- 10.1/96 Hz, CHCl ₃ 83)
- 10.1, q	99	TMEDA-BH ₃	- 8.0/96 Hz, CHCl ₃ 83)
-29.0, q	75	n-BuBH ₃ Li	- 29.2/74 Hz, THF 70)
-30.9, q	78	MeSCH ₂ BH ₃ Li	- 30.9/78 Hz, s. 4.3
-41.5, q	82	LiBH ₄	- 41.4/82 Hz, THF 70)

Erwartungsgemäß treten die Hydridoborate nur in geringerer Menge auf ($\approx 10\%$), hauptsächlich sind die beiden möglichen TMEDA-Addukte entstanden. Abgesehen von der Adduktbildung von TMEDA mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ stellte unter den Hydridoboratspezies

das $n\text{-BuBH}_3\text{Li}$ den Hauptanteil (ca. 70 %).

Dies bedeutete, daß zuerst vollständig TMEDA als BH_3 -Addukt gefällt werden muß. Doch erwies sich dies trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen als nicht möglich, da stets eine Mischung des Mono- und Bis-Addukts entstand und die Reaktion nicht vollständig zu einem dieser Addukte gelenkt werden konnte. Daher lag keine streng stöchiometrisch ablaufende Reaktion vor.



Der Einsatz eines Überschusses an $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ verbietet sich, da dann wieder die Disproportionierung der Alkylhydridoborate stattfindet.

4.2.2.2.4 Folgerung

Nach den vorstehend beschriebenen Modelluntersuchungen war kein großer Erfolg bei einer Übertragung auf die Borate $\text{Li}[\text{H}_3\text{BCH}_2\text{SR}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) zu erwarten. Die Gründe dafür sind:

1. die bevorzugte Bildung der Addukte DABCO-2BH_3 , TMEDA-2BH_3 und TMEDA-BH_3
2. die Schwierigkeit, die Reaktion stöchiometrisch gezielt zu TMEDA-2BH_3 bzw. TMEDA-BH_3 zu lenken
3. die Löslichkeitsfrage, die mit dem Vermeiden polarer, protoneninaktiver Lösungsmittel verbunden ist.

Obwohl im System $\text{LiC}_4\text{H}_9/\text{TMEDA}/\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ das Hydridoborat $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9\text{-BH}_3]$ entsteht, dürfte die Abtrennung und Reinigung von TMEDA-nBH_3 sehr schwierig sein. Es war daher sinnvoll, nach einem anderen Reaktionsweg für die Darstellung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BCH}_2\text{SR}]$ zu suchen.

Als positives Ergebnis ist jedoch zu vermerken, daß Verbindung $\text{Li}[\text{RBH}_3]$ aus LiR und $\text{Me}_2\text{S-BH}_3$ in Hexan darstellbar sind. (Fortführung dieser Ergebnisse s. Kap. 5)

4.2.2.3. Die Reaktion von Alkylolithiumverbindungen mit Trimethylamin-boran

Auf Grund der vorstehend beschriebenen Ergebnisse sollte $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$ mit n-Butyllithium ebenfalls unter Bildung des n-Butyltrihydridoborats reagieren. Nur dürfte die Aktivierungsenergie für diese Reaktion bedeutend höher sein, da ja auch ein beträchtlich stabileres BH_3 -Addukt vorliegt.*



Erwartungsgemäß erfolgt in THF von -78°C bis RT zwischen aliquoten Mengen Me_3NBH_3 und n-BuLi in Hexan keine Reaktion. Nach 1 stdg. Rückflußkochen war ebenfalls noch keine Umsetzung erkennbar, während nach 20 stdg. Rückflußkochen ca. 60 % LiBH_4 entstanden waren. Dies und die Tatsache, daß im ^{11}B -NMR-Spektrum das Signal von LiBBu_4^n fehlte, zeigen, daß sich n-BuLi

* $\Delta H^\circ(\text{Me}_3\text{NBH}_3) = -32.3 \text{ kcal/mol}^{106)}$
 $\Delta H^\circ(\text{Me}_2\text{SBH}_3) = -5.3 \text{ kcal/mol}^{107)}$

unter diesen Bedingungen zu Buten und Lithiumhydrid zersetzt. Letzteres reagiert mit Me_3NBH_3 unter Bildung von LiBH_4 und eventuell komplex gebundenem Me_3N .

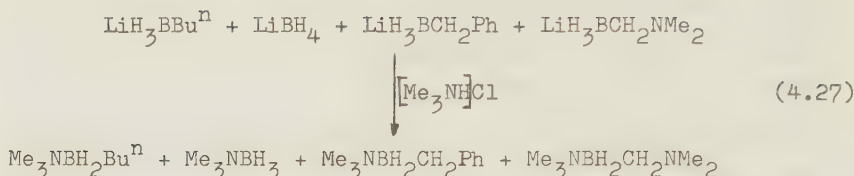
In Toluol zeigte sich bei RT ebenfalls keine Reaktion. Aber ein 30 min. Rückflußkochen genügt zur fast quantitativen Bildung von $n\text{-BuBH}_3\text{Li}$. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der klaren Lösung enthielt danach folgende Signale.

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{BH}}$ [Hz]	Gehalt [%]	Zuordnung	Vergleichswerte
- 7.8, q	96	10	Me_3NBH_3	-7.6/97 Hz, C_6H_6 ⁹⁵⁾
-28.1, q	75	80	$n\text{-BuBH}_3\text{Li}$	-29.2/74 Hz, THF ⁷⁰⁾
-26.1, q	75	2	$\text{PhCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$	-26.7/77 Hz, THF ^{a)}
-32.0, q	75	4	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$	-32.0/75 Hz, C_6H_6 ^{a)}
-40.6, qin	82	4	LiBH_4	-41.4/82 Hz, THF ⁷⁰⁾

^{a)} diese Arbeit

Diese Reaktionslösung wurde noch zwei Tage unter Rückfluß gehalten; dies rief keine weitere Änderung im ^{11}B -NMR-Spektrum hervor.

Um die Möglichkeit der Darstellung des Trimethylamin-n-butylborans aus dem n-Butyltrihydridoborat zu sichern, wurde dieser Ansatz mit der aliquoten Menge festem $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ versetzt, was zu einer heftigen H_2 -Entwicklung führte. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte danach ein Triplett bei -1.6 ppm ($^1\text{J}_{\text{BH}} = 99$ Hz), ein Triplett bei -6.5 ppm ($^1\text{J}_{\text{BH}} = 98$ Hz) und ein Quartett bei -7.7 ppm ($^1\text{J}_{\text{BH}} = 96$ Hz). Dieses Ergebnis zeigt, daß die Umsetzung gemäß (4.27) abläuft.



Dabei wurden folgende Zuordnungen getroffen:

$\delta^{11}\text{B}[\text{ppm}]$	Zuordnung	Vergleichswerte	$\delta^{11}\text{B}[\text{ppm}]$
-1.6, t	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{Bu}^{\text{n}}$	$[\text{Me}_3\text{NBH}_2(\text{CH}_2)_4]_2$	-1.1, t ^{a)}
-1.6, t	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	-1.5, t ^{a)}
-6.5, t	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	-3.9, t ^{a)}
-7.7, q	Me_3NBH_3	Me_3NBH_3	-7.8, q ⁹⁵⁾

^{a)} diese Arbeit

Das Intensitätsverhältnis der Signale der Aminaddukte stimmte mit dem der Hydridoborate überein.

Somit läßt sich folgender Reaktionsablauf für alle auftretenden Spezies formulieren (Lösungsmittel Toluol/Hexan), (Schema 8).

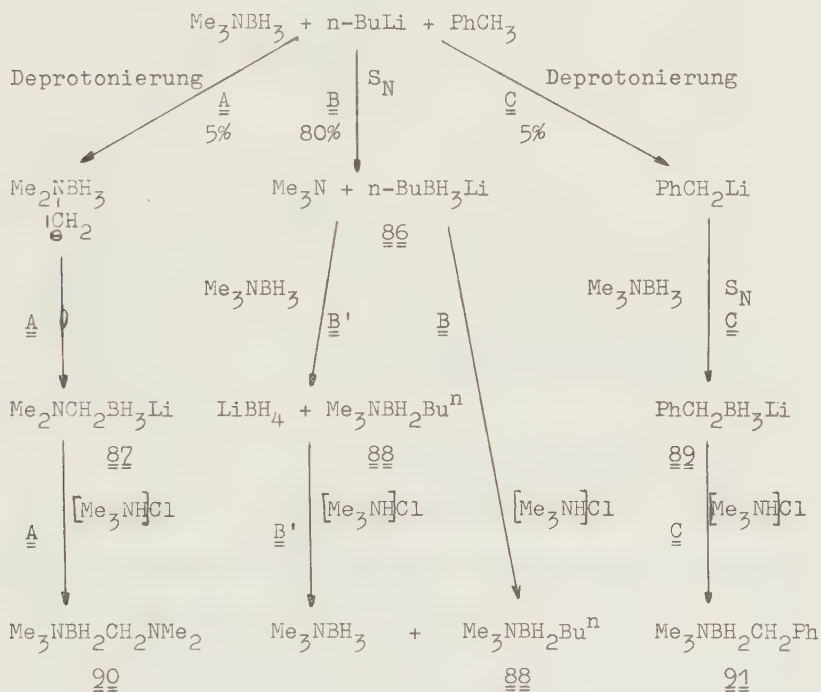
Als Hauptreaktion wird Weg B eingeschlagen. Er liefert Trimethylamin-n-butylboran mit 80-90 % des eingesetzten $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$.

Die Nebenreaktionen A und C entsprechen einer Deprotonierung der CH-aziden Verbindungen Toluol und Me_3NBH_3 durch n-BuLi.

Über Weg B' wurde eine Seitenreaktion formuliert, die zu dem beobachteten Nebenprodukt LiBH_4 bzw. Me_3NBH_3 führte. Dabei handelt es sich um die nie ganz unterdrückbare Hydridübertragung von (86) auf Me_3NBH_3 . LiBH_4 kann jedoch auch - wie schon

bei der Reaktion in THF beobachtet - aus Me_3NBH_3 und LiH entstehen, das bei der Zersetzung von $n\text{-BuLi}$ anfällt.

Schema 8 Reaktionsschema von $n\text{-BuLi}$ + Me_3NBH_3 in Toluol



Die Hydridübertragung im Weg B' konnte durch eine weitere Reaktion bewiesen werden. Zwei Äquivalente Me_3NBH_3 und ein Äquivalent $n\text{-BuLi}$ wurden dabei längere Zeit in Benzol unter Rückfluß gekocht. Insgesamt wurden fünf ^{11}B -Signale beobachtet.

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J_{\text{BH}}$ [Hz]	Zuordnung	Nr.
- 1.8, t	98	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{Bu}^{\text{n}}$	<u>88</u>
- 8.1, q	95	Me_3NBH_3	
-27.7, q	75	n-BuBH ₃ Li	<u>86</u>
-32.1, q	75	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$	<u>87</u>
-40.6, q	82	LiBH_4	

Nach ca. 2 h wird eine maximale Konzentration am (86) erreicht. Die Konzentration von (87) ist etwas höher als bei der 1:1-Reaktion in Toluol. Die Summe der ^{11}B -NMR-Intensitäten der Hydridoborate (86, 87 und LiBH_4) entspricht zu diesem Zeitpunkt genau der Intensität des ^{11}B -Signals von $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$. Erst nach weiterem 12 stdg. Erhitzen unter Rückfluß hat die Konzentration von (86) merklich abgenommen, während im selben Maße die von (88) zunahm. Nach zwei Tagen lagen immer noch ca. 10 % (86) vor und erst nach fünf Tagen hatte sich (88) fast quantitativ gebildet. Es liegt zwar noch Me_3NBH_3 vor, doch wird dessen Signalintensität von überlagertem (90) mit geprägt. Außerdem hat (87) noch nicht vollständig mit Me_3NBH_3 reagiert. LiBH_4 liegt als Niederschlag vor, so daß es im ^{11}B -NMR-Spektrum kaum erfaßt wird.

Dies bedeutet, daß der schnellste Reaktionsschritt durch (4.28) beschrieben wird, der einer nukleophilen Substitution entspricht.

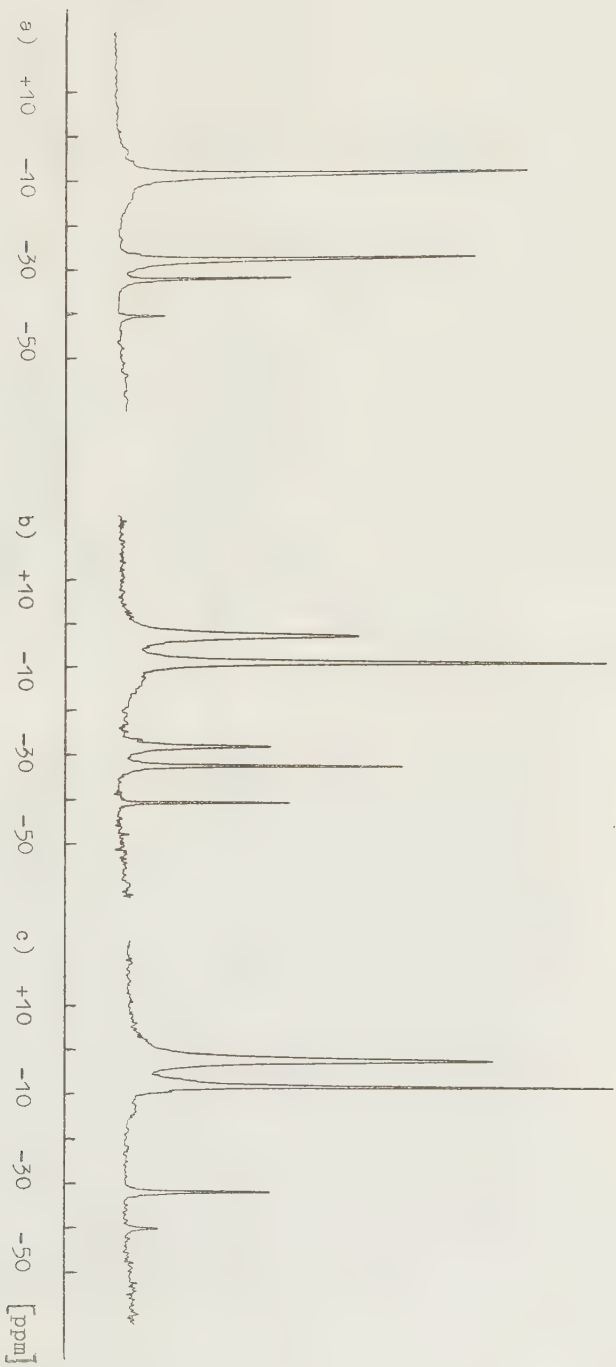


Abb. 27

Reaktion von n-Buli mit 2 Me₃NBH₃ in Benzol

- a) nach zwei Stunden ΔT
- b) nach zwei Tagen ΔT
- c) nach fünf Tagen ΔT

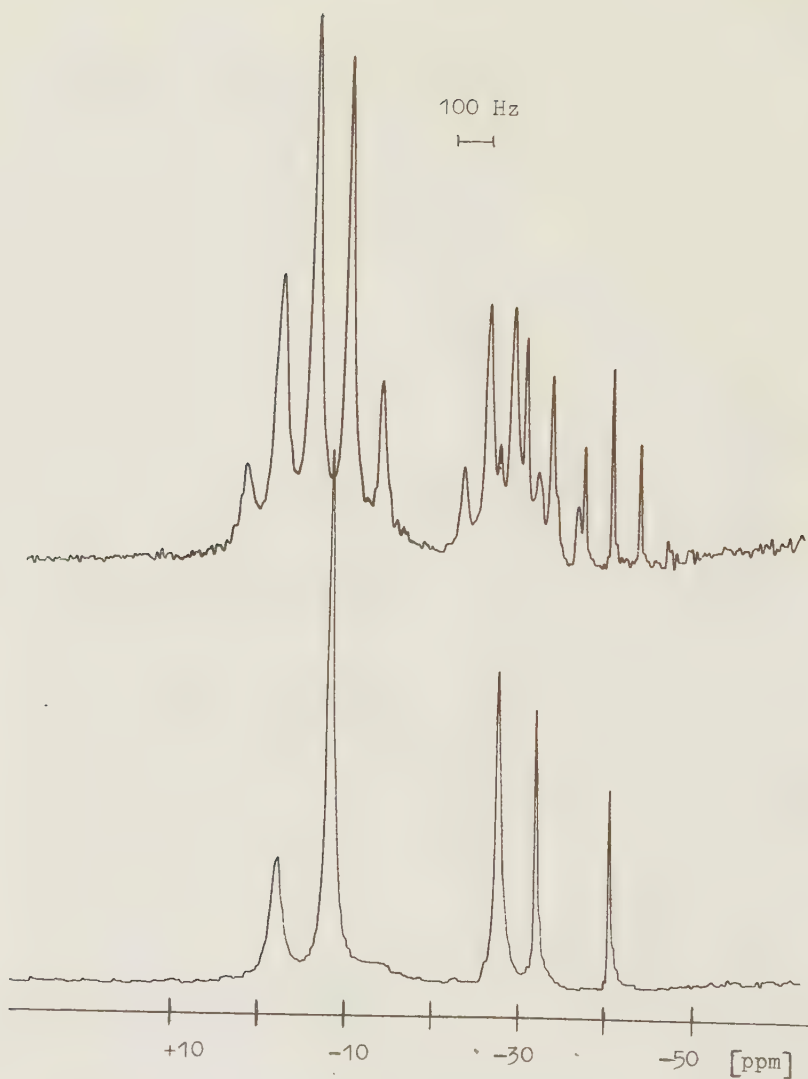


Abb.27 Reaktion von n-BuLi mit 2 Me₃NBH₃ in Benzol
d) nach 12 Stunden ΔT (¹H-ge- und ¹H-entkoppelt)



Die Hydridübertragung von (86) auf Me_3NBH_3 in Toluol oder Benzol nach (4.29) geht sehr langsam vor sich, wie aus obigen Reaktionszeiten hervorgeht. Somit muß die Bildung des zu Reaktionsbeginn entstandenen LiBH_4 auf die Zersetzungsreaktion von $n\text{-BuLi}$ zu Buten und LiH zurückgeführt werden.



Dies bedeutet, daß es sich bei Reaktionen (4.28) und (4.29) um vollständig kinetisch kontrollierte Reaktionen handelt.

4.2.2.3.2. Reaktion von tert.-Butyllithium mit Trimethylaminboran

Bei der Umsetzung von tert.-Buli mit Me_3NBH_3 in siedendem Toluol, bei der tert.-Butyltrihydridoborat (92) entstehen sollte, gab es ein - im nachhinein - nicht mehr überraschendes Ergebnis. Statt eines (92)-Quartetts bei $-21 \text{ ppm}^{70)}$ beobachtete man im ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung ein Quartett bei -30.8 ppm mit $^1J_{\text{BH}} = 76 \text{ Hz}$, das nur dem Dimethylaminomethyltrihydridoborat (87) zugeordnet werden kann. Das Auftreten von (87) belegt, daß die Substitution des Trimethylamins durch das sterisch anspruchsvolle tert.-Butylanion gegenüber der Deprotonierungsreaktion desselben an den aziden H-Atomen des $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$ kinetisch gehemmt ist. Denn unter denselben Bedingungen (2 h Erhitzen in Toluol), unter denen man mit $n\text{-BuLi}$ in hohen Aus-

beuten $n\text{-BuBH}_3\text{Li}$ erhält, findet man hier keine Spur des tert.-Butyltrihydridoborats. Neben (87) erhielt man im Zuge der BuLi -Zersetzung LiBH_4 , neben nicht umgesetztem $\text{Me}_3\text{NBH}_3^*$.

4.2.2.3.3. Reaktion von iso-Propyllithium mit Trimethylaminboran

Die Umsetzung von $i\text{-PropLi}$ mit Me_3NBH_3 in Toluol lieferte nach 16 h Rückflußkochen als Hauptprodukt wieder (87), etwas $i\text{-PropBH}_3\text{Li}$ ($\delta^{11}\text{B} = 23.1 \text{ ppm}$, $^1\text{J}_{\text{BH}} = 75 \text{ Hz}$) und (89) neben LiBH_4 . Da iso-Propyllithium sterisch weniger anspruchsvoll als tert.-Butyllithium ist, entsteht bereits ein gewisser Anteil an iso-Propyltrihydridoborat. Gleichwohl ist auch hier noch die De-protonierung am Me_3NBH_3 die Hauptreaktion. (s. Abb.28)

*Bei der Bestimmung des $\delta^{11}\text{B}$ -Wertes für (87) trat noch ein interessanter Effekt auf. Die ^{11}B -chemische Verschiebung lag mit -30.8 ppm deutlich neben den Werten (-33 ppm) wie sie in weiteren Reaktionen von (87) beobachtet wurden (siehe folgende Kapitel). Auch im ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum von (87) trat ein Unterschied auf. Denn normalerweise wird neben der $^1\text{J}_{\text{BH}}$ -Kopplung zum Quartett noch eine $^2\text{J}_{\text{BH}}$ -Kopplung zum Triplett beobachtet. Diese war aber hier kein einziges Mal zu sehen. Dies könnte dadurch hervorgerufen werden, daß an der Aminogruppe in (87) noch eine BH_3 -Gruppe sitzt, was die Äquivalenz der Methylenprotonen aufheben würde. Dadurch entsteht ein ABX-Kopplungssystem, das beim ^{11}B -NMR-Signal eine stärkere Aufspaltung zur Folge hätte. Diese wird dann auf Grund der Linienbreite des ^{11}B -Signals nicht mehr aufgelöst. Man findet auch ein breites Signal (ca. -7 ppm , q, $^1\text{J}_{\text{BH}}$ ca. 100 Hz), dessen genaue Daten auf Grund der Überlagerung durch das Me_3NBH_3 -Signal nicht bestimmt werden konnten.

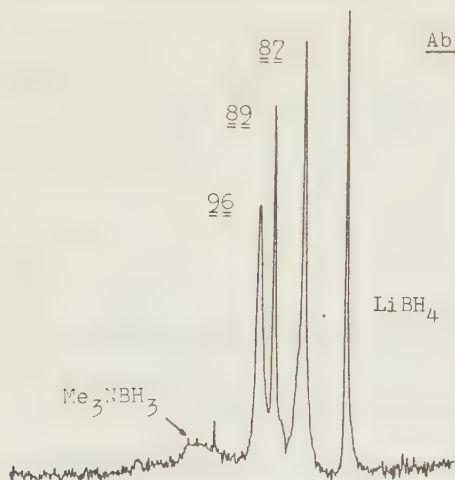


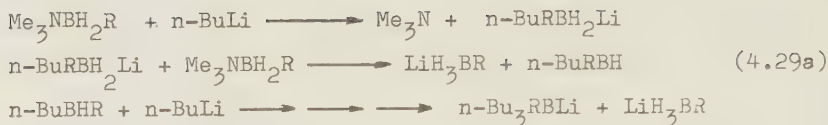
Abb. 28

^{11}B -NMR-Spektrum der
Reaktion $i\text{-PropLi}$ mit
 Me_3NBH_3 in Toluol
(genaue Daten s. Exp.
Versuch 32)

$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$	87
$i\text{-PropBH}_3\text{Li}$	89
$\text{PhCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$	96

4.2.2.3.4. Reaktion von Trimethylamin-alkylboran mit $n\text{-BuLi}$

Die Darstellung eines Dialkyldihydridoborats durch Substitution mit $n\text{-BuLi}$ an 1.10-Bis(trimethylamin-dihydroboranyl)dekan (37) gelang nicht. Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten $n\text{-BuLi}$ mit einem Äquivalent (37) in siedendem Benzol erhielt man nur BR_4^- ($\delta^{11}\text{B} = -18.5$ ppm)- und H_3BR^- ($\delta^{11}\text{B} = -27.8$ ppm, q, 75 Hz)-Spezies, aber kein LiBH_4 . Dies bedeutet, daß nach (4.29a) zwar zuerst ein Dialkyldihydridoborat entsteht, doch sofort unter Hydridübertragung auf (37) bis zum R_4B^- disproportioniert. Nicht unerwartet ist also unter gleichen Bedingungen die Hydrierungsaktivität von Dialkyldihydridoboraten wesentlich größer als die der Alkyltrihydridoborate.

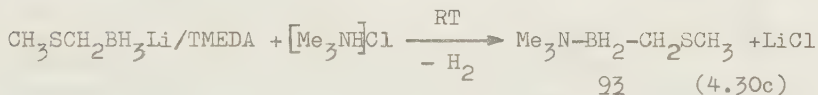
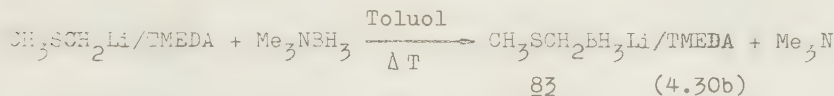
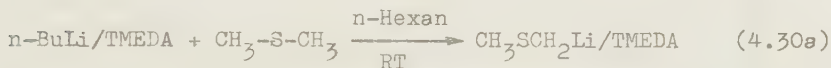


4.2.2.3.5. Zusammenfassung

Die Reaktionen von Alkylolithiumverbindungen mit Me_3NBH_3 zeigen, daß im ersten Schritt die nukleophile Substitution des Amins durch ein Carbanion eintritt. Anschließend folgt eine weitere Substitution an Me_3NBH_3 durch eine Hydridübertragung vom entstandenen Alkyltrihydridoborat. Diese zweite Reaktion besitzt aber in Toluol oder Benzol eine beträchtlich höhere Aktivierungsenergie, so daß sie nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ist die Substitution des Amins durch das Carbanion sterisch gehindert, tritt die Deprotonierung von CH_3N -Protonen mit Carbanionen in den Vordergrund und liefert in einer weiteren Substitutionsreaktion am Boran-Addukt die entsprechenden α -substituierten Methyltrihydridoborate. Somit läßt sich durch kinetische Steuerung eine Produktkontrolle vornehmen. Diese Art von Reaktion läßt sich nur mit bestimmten Alkylolithiumverbindungen durchführen, ergänzt sich aber ideal mit der entsprechenden Reaktion an Dimethylsulfidboran.

4.3. Darstellung von Trimethylamin-methylthiomethylboran (93)

Die Ergebnisse der Versuche in Kap. (4.2) weisen einen vielversprechenden Weg zur Darstellung von Trimethylamin-methylthiomethylboran (93) nach (4.30)



4.3.1. Darstellung von Lithium-methylthiomethyltrihydridoborat (83)

Methylthiomethylithium wurde nach D.J.PETERSON⁸⁵⁾ in situ nach (4.30a) dargestellt. Nach vierstündigem Rühren bei RT wurde ein 10 proz. Unterschuß an Me_3NBH_3 , gelöst in Toluol, zugegeben und die Reaktionsmischung zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde im ^{11}B -NMR-Spektrum zeitabhängig verfolgt. Abb. 29 zeigt einen normalen Reaktionsablauf nach erster Ordnung. Neben der Hauptreaktion zu (83) werden noch Parallelreaktionen zum Benzyltrihydridoborat (82) und LiBH_4 beobachtet. Unter den gegebenen Bedingungen läßt es sich nicht vermeiden, daß während des Erhitzens des Reaktionsgemisches dem Substitutionsschritt scheinbar ein Gleichgewicht zwischen Methyl-

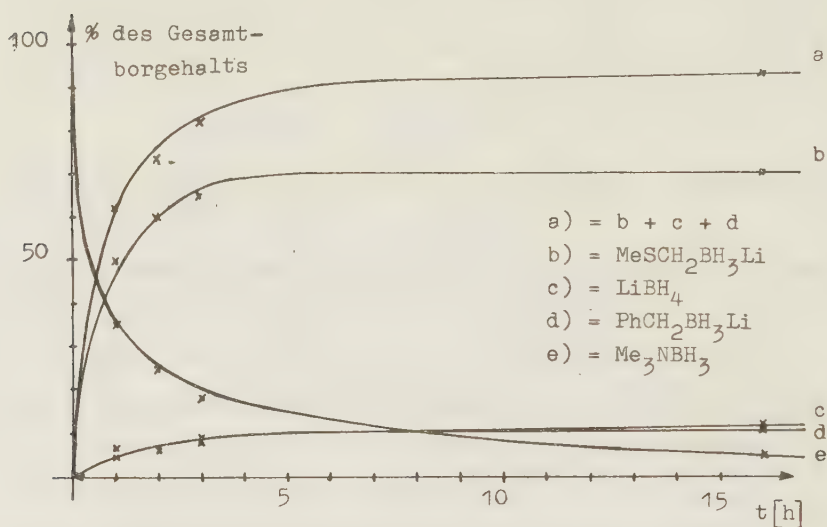


Abb.29 Zeitabhängiger Verlauf der Reaktion $\text{Me}_3\text{NBH}_3 + \text{MeSCH}_2\text{Li/TMEDA}$ in Toluol

thiomethylolithium und Benzylolithium vorgelagert ist. Die Substitution läuft dann jedoch mit fast gleicher Geschwindigkeit ab, was darauf schließen läßt, daß die entstehende Menge an (89) von Anfang an festgelegt ist. Mit zunehmender Reaktionsdauer macht sich dann die Hydridübertragungsreaktion bemerkbar. Man findet jedoch im ^{11}B -NMR-Spektrum außer dem LiBH_4 keine Hinweise auf die Bildung der Aminaddukte (93) und (91).

Dies läßt sich durch die Umaminierung mit dem vorhandenen TMEDA erklären, was bei erhöhter Temperatur durchaus normal ist (s. Schema 9). Derartige Addukte sind mit Sicherheit wie die entsprechenden TMEDA-BH₃-Addukte schwerlöslich. Es bildete sich auch in der Tat eine geringe Menge eines in Toluol, Hexan und THF unlöslichen Produkte. Es ist aber auch durchaus denkbar, daß LiBH₄ wieder auf Grund einer RLi-Zersetzung entsteht. Die Deprotonierung von Me₃NBH₃ zu Dimethylaminomethyltrihydridoborat (87) spielt mit 0-2 % nur eine untergeordnete Rolle, was mit der verringerten Basizität des Methylthiomethylolithiums im Vergleich zu n-BuLi erklärt werden könnte.

Eine Umsetzung von Li[CH₂SCH₃] mit Me₃N-BH₃ in Benzol wurde auch im ¹¹B-NMR untersucht. Erwartungsgemäß trat kein Benzyltrihydridoborat (89) auf, jedoch, zum etwa gleichen Prozentsatz wie (89) in der Reaktion in Toluol, das Dimethylaminotrihydridoborat (87). Ein relativ hoher Prozentsatz von (87) gegenüber (83) lag schon nach 15 Minuten Reaktionszeit vor. Dieses Ergebnis läßt sich nur so deuten, daß noch nicht alles n-BuLi mit Me₂S nach (4.33a) reagiert hatte und sofort am Me₃NBH₃ ein azides Proton abstrahierte. Diese Beobachtung erklärt nun auch das Auftreten von (89) in Toluol. Es bildet sich kein Gleichgewicht zwischen Benzyl- und Thiomethylolithium aus, sondern freies n-BuLi/TMEDA erzeugt die jeweilige Menge Benzylolithium. Damit kann (87) nicht entstehen.

Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich bei der Darstellung von (83) folgendes komplexes Reaktionsgeschehen formulieren.

Schema 9. Reaktionsweise von $\text{MeSCH}_2\text{Li}/n\text{-BuLi}$ in Toluol bzw. in Benzol

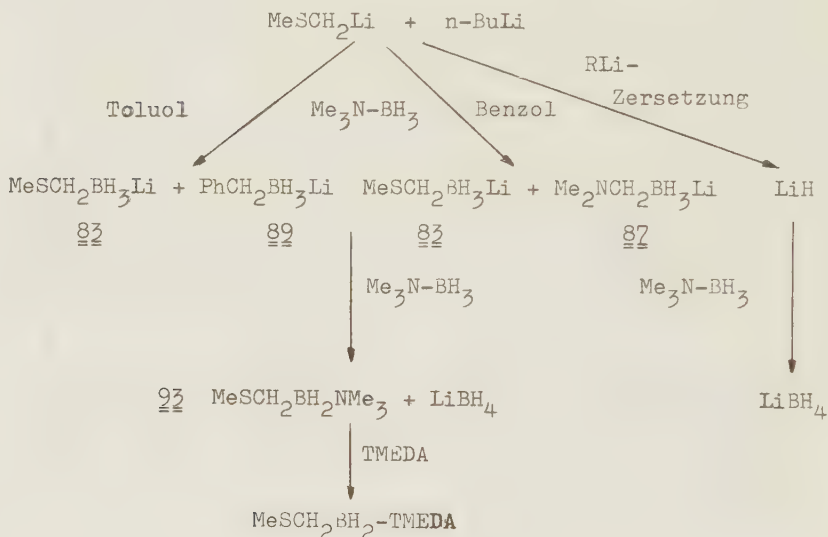
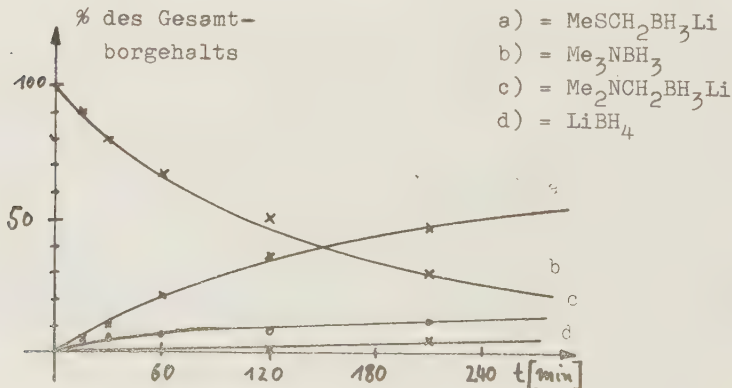


Abb.30 Reaktionsverlauf von $\text{Me}_3\text{NBH}_3 + \text{MeSCH}_2\text{Li}$ in Benzol



Weitere Versuche zur Darstellung von (83) mit Et_3NBH_3 führten zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen. Die Gründe liegen in der geringeren Adduktstabilität von $\text{Et}_3\text{N-BH}_3$. So wird im ersten Reaktionsschritt im Zuge der Umaminierung das TMEDA- BH_3 -Addukt gebildet. Außerdem erhält man wesentlich mehr LiBH_4 als im Falle der Reaktion mit Me_3NBH_3 . Dies ist darauf zurückzuführen, daß wie die Substitution durch TMEDA auch die Substitution durch Hydridionen an $\text{Et}_3\text{N-BH}_3$ erleichtert wird. Interessant ist, daß man auch hier das gleiche Molverhältnis von (83):(84) wie mit Me_3NBH_3 in Toluol erhält. Dies bestätigt die Annahme, daß Benzyllithium durch nicht abreagiertes n-BuLi aus Toluol entsteht (die Darstellung von Methylthiomethylolithium war auch nach längeren Reaktionszeiten, als in der Literatur angegeben⁸⁵), nicht quantitativ). Eine Isolierung von (83) aus den Reaktionsgemischen gelang nicht. Man erhielt nur braune Öle, die noch sehr viel TMEDA enthielten.

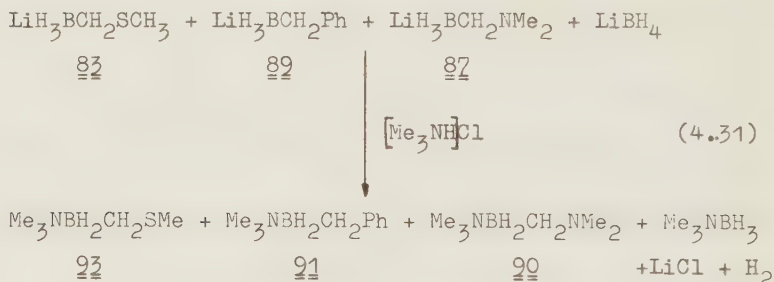
Tab.20 NMR-Daten von $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-BH}_3\text{Li}$ (83)

$\delta^{11}\text{B} = -30.5 \text{ ppm}$	$^1\text{J}[^{11}\text{B}, ^1\text{H}] = 77.0 \text{ Hz}$
(Toluol/Hexan/TMEDA)	$^2\text{J}[^{11}\text{B}, ^1\text{H}] = 5.0 \text{ Hz}$
$\delta^{13}\text{C} = 24.1 \text{ ppm}$ CH_2B	$^1\text{J}[^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}] = 46.0 \text{ Hz}$
(C_6D_6) 20.6 ppm CH_3S	$^3\text{J}[^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}] \approx 2 \text{ Hz}$
	(konnte nicht mehr aufgelöst werden)

¹H-NMR-Daten konnten nicht bestimmt werden, da eine zu starke Überlagerung der Signale, insbesondere mit TMEDA, vorliegt.

4.3.2. Versuche zur Isolierung von Trimethylamin-methylthio- methylboran (93)

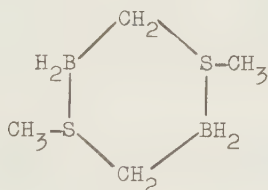
(93) wurde direkt durch Umsetzen einer Lösung von (83) in Toluol/Hexan mit festem $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ bei RT dargestellt. Da, wie unter (4.3.1) beschrieben, (83) nicht rein darstellbar ist, erhält man entsprechend den vorliegenden Reaktionsprodukten die entsprechenden Amin-boran-Addukte (93), (90), (91) neben $\text{Me}_3\text{N}-\text{BH}_3$ nach (4.31).



Das von der Lösung abgetrennte LiCl fiel in der theoretischen Menge an. Das klare Filtrat wurde mehrmals mit H_2O ausgeschüttelt und die organische Phase kurz über MgSO_4 getrocknet (Zersetzung unter H_2 -Entwicklung). Nach dem Verjagen der Lösungsmittel im Vakuum bei RT wurde der ölige Rückstand bei 10^{-1} Torr einer Destillation unterworfen. Dabei zersetzte sich aber (93) und es fällt eine farblose, kristalline Substanz an, die gut sublimiert. Dabei konnten zwei Fraktionen mit jeweils 30 % und 50 % Gehalt der unbekannten Substanz erhalten werden. Eine Lösung in CHCl_3 zeigte vier ^{11}B -NMR-Signale.

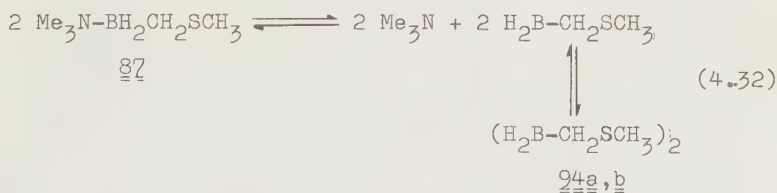
$\delta^{11}\text{B} [\text{ppm}]$	- 3.9, t	- 8.0, q	- 13.6, t	- 17.2, t
$^1\text{J}_{\text{BH}} [\text{Hz}]$	99	97	105	105
Zuordnung	<u>87</u>	Me_3NBH_3	<u>94a</u>	<u>94b</u>

(94a) und (94b) sind dem Sublimat zuzuschreiben. Die Kopplungskonstante und Signalstruktur legte für (94a) und (94b) eine Alkylboran-Sulfid-Struktur nahe. Dies führte zum folgenden Konstitutionsvorschlag, der auch mit der analytischen Zusammensetzung übereinstimmt.



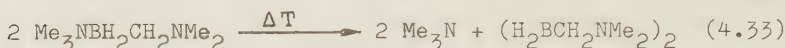
94a bzw. b

(94a,b) entstehen demnach bei der Destillation von (87) durch Me_3N -Abspaltung aus $\text{Me}_3\text{N-BH}_2\text{-CH}_2\text{-SMe}$ und anschließende Dimerisierung und bilden ein Isomerenpaar (s. 4.3.3).



Das Gleichgewicht wird durch die hohe Flüchtigkeit des Amins auf die Seite von (94) verschoben. Dieses Verhalten entspricht

der von N.E.MILLER⁶²⁾ beobachteten Zersetzung von (90).



Auf Grund der Reaktion (4.32) ist eine Isolierung von (87) nicht möglich, so daß es als Rohprodukt weiter verarbeitet werden muß. Die vollständigen NMR-Daten konnten daraus erhalten werden.

Tab.21 NMR-Daten von $(\text{CH}_3)_3\text{N-BH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$ (87)

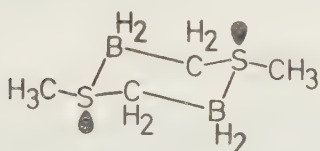
CDCl_3	Me_3N	CH_2B	SCH_3	Kopplung
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]		-3.9, t		$^1\text{J}_{\text{BH}} = 99 \text{ Hz}$
$\delta^1\text{H}$ [ppm]	2.53, s	1.75, t	2.07, s	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz} \pm 1$
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	52.7	23.1, breit	19.9	

4.3.3. Darstellung von dimerem Methylthiomethylboran (94)

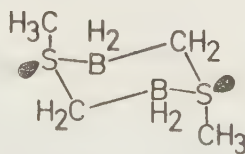
(87) wurde nach (4.3.2) dargestellt. Das Rohgemisch (87, 90, 91, Me_3NBH_3) lieferte bei der Sublimation (10^{-1} Torr/ 100°C) zwar Kristalle, die aber immer durch (87) verunreinigt waren. Um dies zu verhindern, wurde versucht, zuerst bei Normaldruck und hoher Temperatur (180°C) Trimethylamin abzuspalten, so daß sich quantitativ (94) bilden kann. Während 24 h wurde zwar Me_3N frei, aber kein (94). Es bildete sich hingegen ein Gemisch, bestehend aus Me_3NBH_3 , (91) und - hauptsächlich - einer Substanz mit $\delta^{11}\text{B} = 0.6 \text{ ppm}$, $^1\text{J}_{\text{BH}} = 109 \text{ Hz}$, die nicht charakterisiert werden konnte. Die Destillation des Pyrolyse-Gemisches führte zur vollständigen Zersetzung. Aus den ^{11}B -

und ^1H -NMR-Spektren der einzelnen Fraktionen erhielt man keine eindeutigen Informationen.

Eine weitere Probe wurde deshalb in einem großvolumigen Rundkolben (500 ml mit 10 ml Rohsubstanz) mit aufgesetzten Sublimationsfinger bei 10^{-1} Torr/ 110°C erhitzt. Die Sublimation gelingt auf diese Weise gut, da das unter "Rückfluß" stehende (87) bereits an den Kolbenwänden abläuft. Die farblosen Nadeln von (94) wurden isoliert und ergaben analysenreines dimeres Methylthiomethylboran (94). Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da keine definierte Menge an (87) eingesetzt wurde. Wie schon angedeutet, tritt das Cycloaddukt (94) in zwei Isomeren auf. In Frage kommt hierfür eine cis,trans-Stereoisomerie oder eine reine Konformationsisomerie.

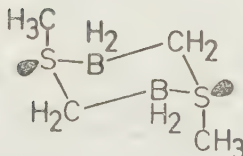


trans(e,e)-Dimethyl-

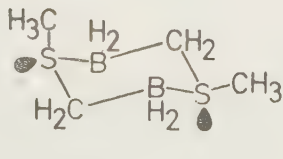


trans(a,a)-Dimethyl

Konformationsisomerie



trans(a,a)-Dimethyl-



cis(a,e)-Dimethyl-

Konfigurationsisomerie

Abb.31 Mögliche isomere Formen von (94)

Alle Kernresonanzspektren liefern zwei Signale bzw. Signalgruppen (im ^{13}C -, ^{11}B - und ^1H -NMR). Mit diesem Befund lässt sich nicht mit Sicherheit eine von beiden Möglichkeiten in Abb. 31 ausschließen. Das trans-Dimethyl-Produkt besitzt ein Inversionszentrum, woraus folgt, daß die BC-Atome magnetisch und chemisch äquivalent sind und somit gleiche chemische Verschiebungen aufweisen. Einen Unterschied wird man jedoch zwischen den möglichen a,a-Form und e,e-Form erwarten dürfen, da die chemische Umgebung verändert ist. Im cis-Dimethyl-Produkt hingegen sollten nicht identische chemische Verschiebungen zu beobachten sein. Zumindest das ^{13}C -NMR-Spektrum - aufgrund der geringen Linienbreite der Signale - könnte Aufschluß darüber geben, ob nur eines von beiden Produkten oder ein Gemisch vorliegt. Da man jedoch jeweils nur zwei Signale

Tab.22 NMR-Daten von (94a) und (94b) in CDCl_3

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{BH}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{BC}}$ [Hz]
<u>94a</u>	-13.6, t	105	2.16, s SCH_3	25.9, SCH_3	
			1.6-2.3, m $\text{BCH}_2^{\text{a)}$	29.6, BCH_2	49.0
<u>94b</u>	-17.2, t	105	2.23, s SCH_3	21.9, SCH_3	
			1.6-2.3, m $\text{BCH}_2^{\text{a)}$	24.5, BCH_2	49.0

^{a)} Da sich die Protonen der BCH_2 -Gruppe in einem sehr kompliziertem Kopplungssystem befinden (AA'BB'CC'DD'X), ist ihre Zuordnung sehr schwierig. Die Isomerie erschwert das Problem noch mehr. In einem Doppelresonanzexperiment konnte zumindest an Hand der Aufschärfung der Signalgruppen der Bereich der CH_2 -Gruppen angegeben werden ($^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$).

(^{11}B) oder Signalgruppen (^{13}C , BOCH_2 , SCH_3) vorfindet, spricht mehr für das Vorliegen der trans-Form, die in Lösung ein Gleichgewicht zwischen a,a- und e,e-Form ausbildet. Den endgültigen Beweis brachte die Röntgenstrukturanalyse von (94). Sie zeigte eindeutig das Vorliegen der trans(e,e)-Form. In Lösung stellt sich sofort wieder ein Gleichgewicht zwischen a,a- und e,e-Konformation ein, das bei RT zu ca. 80% auf der Seite der trans(a,a)-Anordnung liegt und temperatur- und lösungsmittelabhängig ist. Eine denkbare Alternative wäre auch ein Dissoziieren der B-S-Bindung in Lösung unter Ausbildung der cis-Form. Doch dagegen spricht neben den NMR-Daten, daß Trimethylamin mit (94) in THF nicht zum Aminaddukt (87) zurückreagiert, was bedeutet, daß (94) ein sehr stabiles Cycloaddukt darstellt.

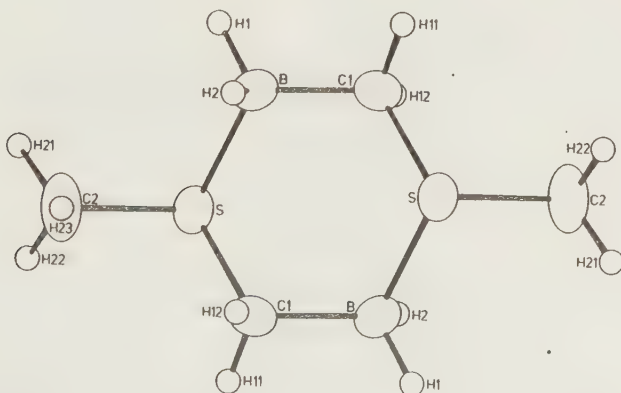


Abb. 32a ORTEP-Plot von (94a) (automatische Plotorientierung)

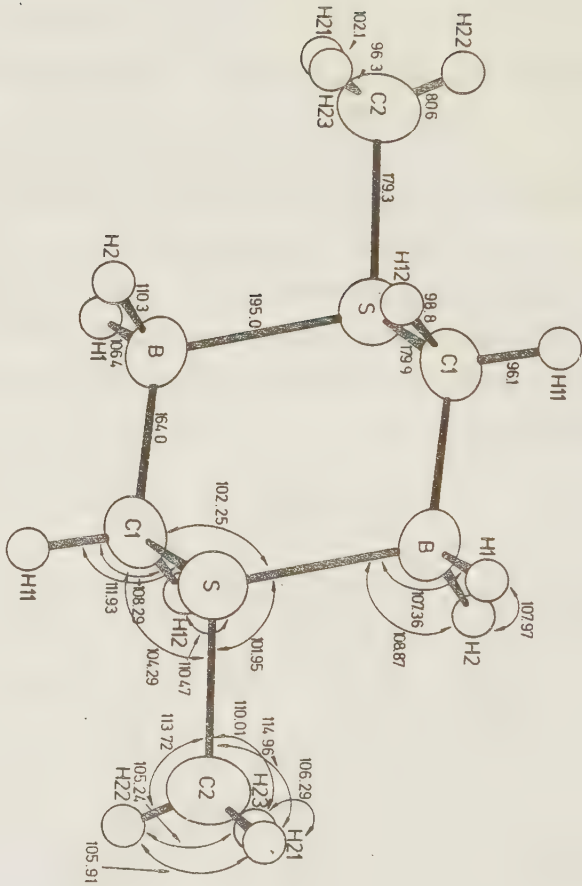


Abb. 32b

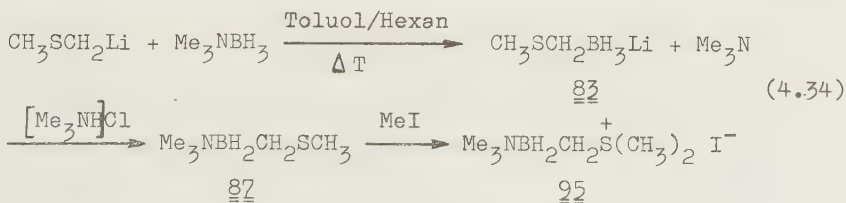
ORTEP-Plot von (94e)

(mit Winkelangaben und Bindungsabständen in pm)

4.4. Darstellung und Reaktion von Dimethyl(trimethylamin- borylmethyl)sulfoniumiodid (95)

4.4.1. Isolierung von (95)

Zur Darstellung von (95) wurde eine Lösung von (83) in Toluol/Hexan, deren (87)-Konzentration an Hand des ^{11}B -NMR-Spektrums bestimmt wurde, mit einem Überschuß $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ versetzt. Nach dem Ende der H_2 -Entwicklung wurde vom gebildeten Niederschlag (LiCl , $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$) abfiltriert. Die Lösung von (87) und den anderen mit entstandenen Amin-Addukten mit dest. Wasser ausgeschüttelt, um die gelösten Amine und Restsalze abzutrennen. Die organischen Phasen dürfen nicht zu lange über MgSO_4 getrocknet werden, da sonst ionenkatalysierte Zersetzung von (87) eintritt. Die Lösung von (87) wurde mit einem Überschuß Methyljodid versetzt. Dabei bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag von (95) - und je nach Effektivität der Aminabtrennung - Hexamethylethylendiammoniumiodid. Die Kristallmasse liefert, aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert, (95) in Ausbeuten um 50 %. Es löst sich in allen polaren Lösungsmitteln und zeigt kaum Hydrolyse-



eigenschaften in protischen Lösungsmitteln. (95) läßt sich nach (4.34) somit in einer "Eintopfsynthese" darstellen.

Tab.23 NMR-Daten von $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BH}_2-\text{CH}_2-\text{S}(\text{CH}_3)_2^+\text{I}^-$ (95)

$\delta^{11}\text{B} = -7.6 \text{ ppm}$	$^1\text{J} [^{11}\text{B}, ^1\text{H}] = 97.5 \text{ Hz}$	in D_2O
-8.3 ppm	101 Hz	Aceton
-7.5 ppm	-	CH_2Cl_2
-7.2 ppm	-	CDCl_3
$\delta^1\text{H} = 3.12 \text{ ppm, s}$	Me_2S^+	in CDCl_3
2.76 ppm, s	Me_3N	
2.84 ppm, t	CH_2B	$^3\text{J} [^1\text{H}, ^1\text{H}] = 6.5 \text{ Hz}$
1.80 ppm, t	BH_2	$^3\text{J} [^1\text{H}, ^1\text{H}] = 6.5 \text{ Hz}$
2.86 ppm, s	Me_2S^+	in D_2O
2.73 ppm, s	Me_3N	TMS ext.
2.48 ppm, t	CH_2B	$^3\text{J} [^1\text{H}, ^1\text{H}] = 6.5 \text{ Hz}$
$\delta^{13}\text{C} = 53.0 \text{ ppm}$	Me_3N	in CDCl_3
28.1 ppm	Me_2S^+	
30.9 ppm	CH_2B	

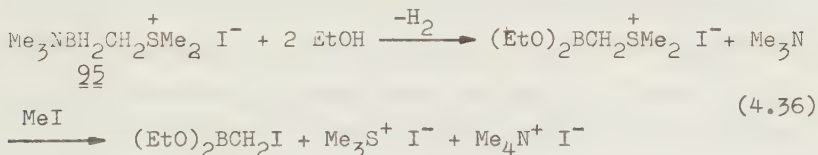
4.4.2. Substitutionsreaktionen an (95)

Mit (95) liegt nun das Sulfoniumsalz vor, das durch gezielten Abbau in das Trimethylamin-iodmethylboran (58) übergeführt werden sollte.



Doch lieferte diese Reaktion, durchgeführt unter den verschiedensten Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur), keine Spur von (14).

Die Reaktionen in CH_2Cl_2 und MeI als Lösungsmittel führten auch beim Kochen unter Rückfluß zu keiner Reaktion. In Aceton, EtOH, CH_3CN und DMF trat bei RT keine Umsetzung ein. Erst unter Rückfluß reagierte (95) mit den Lösungsmitteln unter Bildung der entsprechenden Bis-amino- bzw. Bis-alkoxyalkylborane und Wasserstoff (Identifizierung an Hand der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte, s. exp. Teil). Die Reaktion in EtOH zeigte jedoch einen interessanten Aspekt. Der anfallende Rückstand, bestand praktisch nur aus $\text{Me}_4\text{N}^+\text{J}^-$ und $\text{Me}_3\text{S}^+\text{J}^-$ (identifiziert an Hand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren). Diese Beobachtung läßt sich nur wie in (4.36) deuten.



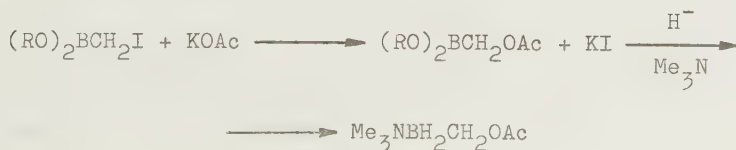
Eine analoge Reaktion mit 1.2-Dihydroxybenzol in Aceton und CHCl_3 führte zur Bildung des entsprechenden 1.3.2-Benzodioxaborylalkans ($\delta^{11}\text{B} = 35.5 \text{ ppm}$) und des Sulfonium- und Ammoniumsalzes.

Diese Ergebnisse lassen nun folgende -überraschende- Deutung des Reaktionsverhaltens von (95) zu. Von der Methylierung der Dialkylsulfide zu Sulfoniumsalzen weiß man¹⁰⁹, daß sich nur wenige Sulfide mit MeI in einfacher Weise methylieren lassen.

kehrt sich dieser Effekt um. Denn nun liegt ein elektronen-
armes Zentrum in β -Stellung zum Schwefel vor, welches das
Sulfoniumsalz destabilisiert und im Sinne von (4.39) unter
Bildung von $\text{Me}_3\text{S}^+\text{J}^-$ reagieren läßt. Man hat es hier mit ei-
ner Umfunktionalisierung einer R-S- CH_2 -Einheit durch das Bor
zu tun.

4.5. Zusammenfassung und Ausblick

Der in diesem Kapitel verfolgte Weg zur Darstellung von Bora-
Acetylcholin führte letztlich nicht zum Erfolg. Es gelang zwar,
ein methylofunktionalisiertes Trimethylamin-methylboran mit ei-
ner Thioalkylgruppe als potentielle Abgangsgruppe zu erzeugen,
doch erwies es sich auf Grund induktiver Effekte der Amin-bor-
an-Funktion als zu inert, um die gewünschte Spaltungsreaktion
einzugehen. Auf Grund dieser Tatsache scheint es zweifelhaft,
ob an dem "theoretischen" Molekül $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{J}$ überhaupt nukleo-
phile Substitutionen des Iodids möglich sind. Es muß zumindest
auch ein elektrophiler Angriff an der Methylengruppe in Be-
tracht gezogen werden. Dies bedeutet, daß man wohl nur über
 α -substituierte Dialkoxy-methylborane zum Ziel kommt. Ein mög-
licher Weg wäre z.B. - wie schon eingangs dieses Kapitels er-
wähnt - die Darstellung eines Acetoxymethyl-dialkoxyborans und
dessen anschließende Reduktion.



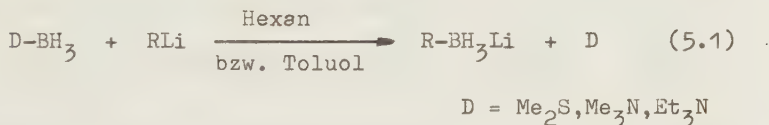
Dieser Weg wird sicher nicht leicht zu realisieren sein. Die Substitution sollte nach den Arbeiten von D.S.MATTESON⁶⁶⁻⁶⁸) gelingen. Die anschließende Reduktion des Alkoxyborans wird auf jeden Fall die Esterfunktion in Mitleidenschaft ziehen. Von Vorteil wäre dabei das Arbeiten mit der entsprechenden Benzodioxaborylverbindung, da diese nach Kapitel 2 stabile Me_3N -Addukte bilden. Dies führt wieder zu einem Elektronenschub in Richtung des Esters der dadurch gegen Reduktion resistenter werden sollte.

Im Zusammenhang mit dem Syntheseziel fanden wir jedoch einen einfachen Weg zur Darstellung von Alkytrihydridoboraten durch Substitution mit Alkylolithiumverbindungen an H_3B -Addukten von Aminen und Dimethylsulfid im unpolaren Medium. Es lassen sich nun alle möglichen Organyllithiumverbindungen sehr einfach in ihre Trihydridoborate überführen.

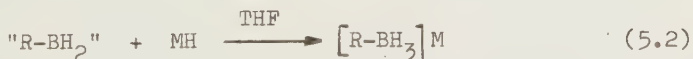
5. Synthese von Lithium-alkyltrihydridoboraten

5.1. Einleitung

Nachdem in Kapitel 4 über einen einfachen Zugang zu Lithium-alkyltrihydridoboraten nach (5.1) berichtet wird, galt es,



die Anwendungsbreite des Verfahrens auszuloten und die Verbindungen nun zu isolieren. Letzteres ist deshalb schwierig, weil das Produkt meist von dem in einer Folgereaktion gebildeten LiBH_4 verunreinigt ist. Vor kurzem beschrieben H.C.BROWN et al.⁸⁶⁾ die Darstellung einiger Alkyltrihydridoborate nach (5.2), wobei als RBH_2 -Komponenten nur jene Alkylborane in Frage kommen, die durch Hydroborierung eines Olefins entstehen. Untersucht wurden nur Lösungen in THF.



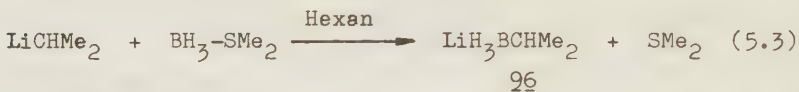
$\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$

$\text{R} = \text{Thexyl}, \text{Isopinocampheyl-}$

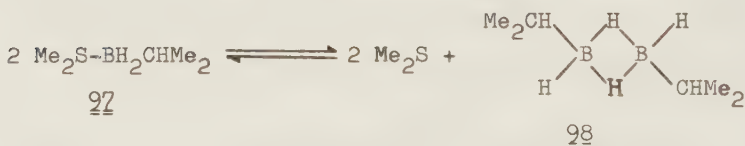
Die von dieser Arbeitsgruppe erzielten Ergebnisse⁸⁶⁾ decken sich im übrigen mit den in Kapitel 2 beschriebenen, wonach Benzodioxaborylalkane mit Lithiumaluminiumhydrid stöchiometrisch zu den entsprechenden Alkyltrihydroboraten reduzierbar sind.

5.2. Darstellung von Lithium-isopropyltrihydridoborat (96)

Eine Lösung von iso-Propyllithium in Hexan wurde vorgelegt, auf die entsprechende Temperatur (0°C, -70°C s. Tab. 5.1) gebracht und langsam mit BH₃-SMe₂ versetzt. Abhängig von der Reaktionstemperatur entstehen nach (5.3) unterschiedliche An-



teile an (96). (96) ist sehr gut in Hexan löslich, während das im Zuge der Hydridübertragungsreaktion (5.4) entstehende LiBH₄ bis auf einen minimalen Rest ausfällt. Daher sind diese Produkte leicht voneinander zu trennen.



Das nach Reaktion (5.4) ebenfalls entstehende Me₂S-Addukt von Isopropylboran (97) konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum nachgewiesen werden, dergleichen das mit (97) im Gleichgewicht stehende 1.2-Diisopropyl-diboran (98). Außerdem wurden noch Tris(iso-Propyl)boran (99), Diisopropyl-isopropyl-diboran (100) und Tetrakis(isobutyl)borat (101) unter den Reaktionsprodukten ¹¹B-NMR-spektroskopisch entdeckt. Die prozentualen Anteile

enthält Tabelle 24.

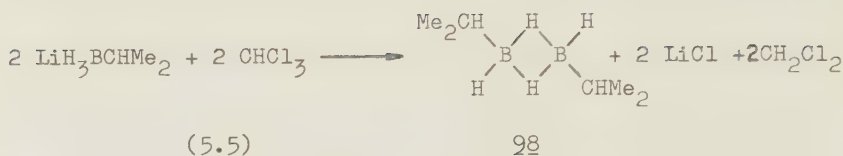
Tab. 24 ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von
i-PropLi + BH_3SMe_2 in THF ^{a)}

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{BH}}$ [Hz]	0°C	-78°C
<u>96</u>	$\text{LiBH}_3\text{CHMe}_2$	-23.3, q	73	60%	68%
<u>97</u>	$\text{Me}_2\text{SBH}_2\text{CHMe}_2$	-3.8, t	107	2%	4%
<u>98</u>	$(\text{Me}_2\text{CHBH}_2)_2$	23.7, t/d	44/130	1%	3%
<u>99</u>	$(\text{Me}_2\text{CH})_3\text{B}$	85.0, s	-	3%	-
<u>100</u>	$(\text{Me}_2\text{CH})_3\text{B}_2\text{H}_3$	37.4/18.0, m	-	2%	1%
<u>101</u>	$(\text{Me}_2\text{CH})_4\text{BLi}$	-15.4, s	-	2%	-
	LiBH_4	-41.1	82	30%	24%

a) aus der gerührten Suspension wurde jeweils eine Probe entnommen und in THF gelöst

Die Reaktionslösung von (96) wurde nach dem Abfritten von LiBH_4 bei Raumtemperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und die Kristallisation in der Kälte vervollständigt. (96) fiel dabei in 50 proz. Ausbeute an, verunreinigt mit ca. 5 % LiBH_4 . Versuche, (96) aus THF/Pentan und Et_2O /Pentan umzukristallisieren, führten zwar zu LiBH_4 -freien Produkten; sie enthielten dann aber - je nach Trocknungsgrad - unterschiedliche Anteile THF bzw. Et_2O . Umkristallisieren aus Toluol/Hexan jedoch führte zu reinem (96) in 30 proz. Ausbeute. Umlösen aus Chloroform ist nicht möglich; es erfolgte Reaktion

nach (5.5) zu (98).



(NMR-spektroskopische-Daten s. Kap. 5.6)

5.3. Darstellung von Lithium-n-butyltrihydridoborat (86)

Die Isolierung von reinem (86), das in Vorversuchen bereits in Kap. 4 vorgestellt wurde, gelang nicht. Grund dafür ist seine Schwerlöslichkeit in Hexan. In einem typischen Ansatz konnte zwar ein Gemisch von 87% 86 mit 13% LiBH_4 , doch ließ sich 86 bei weiterem Umkristallisieren (THF, Et_2O , Pentan, CH_2Cl_2 -Gemische) nicht weiter anreichern.



Die Reaktion wurde wieder unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt (Tab.25). Freie Borane und Alkylboran-Dimethylsulfid-Addukte wie unter 5.2 konnten nicht identifiziert werden. Bei gegebener Temperatur nimmt die Ausbeute an 86 umso mehr zu, je langsamer $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ zum n-BuLi zugefügt wird. Die besten Ergebnisse erzielt man bei tiefen Temperaturen und sehr langsamen Zugabezeiten.

(NMR-spektroskopische Daten s. Kap. 5.6)

Tab.25 ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von
 $n\text{-BuLi} + \text{BH}_3\text{SMe}_2$ in Hexan ^{a)}

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	-78°C/0.5h	-20°C/1h	-20°C/4h
$n\text{-BuBH}_3\text{Li}$	-28.8,q	58%	68%	87%
$n\text{-Bu}_4\text{BLi}$	-17.6,s	6%	3%	-
LiBH_4	-41.6,quin	36%	29%	13%

a) eine Probe des Reaktionsrückstandes wurde jeweils nach dem Trocknen in THF gelöst

5.4. Darstellung von Lithium-tert.-butyltrihydridoborat (92)

Tert.-Butyllithium reagiert nur unter bestimmten Bedingungen mit $\text{Me}_2\text{S-BH}_3$ - im Gegensatz zu iso-Propyllithium - zum Monoalkyltrihydridoborat. Bei der Reaktion in Pentan bei -40°C konnte kein $^t\text{BuBH}_3\text{Li}$ NMR-spektroskopisch festgestellt werden. Das Versuchsergebnis zeigt Tab 26; LiBH_4 fällt bei der Reaktion aus und ist daher im ^{11}B -NMR-Spektrum nur in Spuren zu finden. Das Auftreten von 102 und 103 belegt indirekt, daß $\text{Li-}^t\text{BuBH}_3$ als Primärprodukt entsteht, dann aber rasch unter Hydrolyse weiterreagiert. Schema 10 gibt die wahrscheinliche Reaktionsfolge wieder. Der Schritt zum Hydrido-tris(tert.-butyl)borat und letztlich zum Tris(tert.-butyl)boran wird nicht beobachtet.

Tab. 26 ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von tert.-BuLi
+ BH_3SMe_2 in Pentan

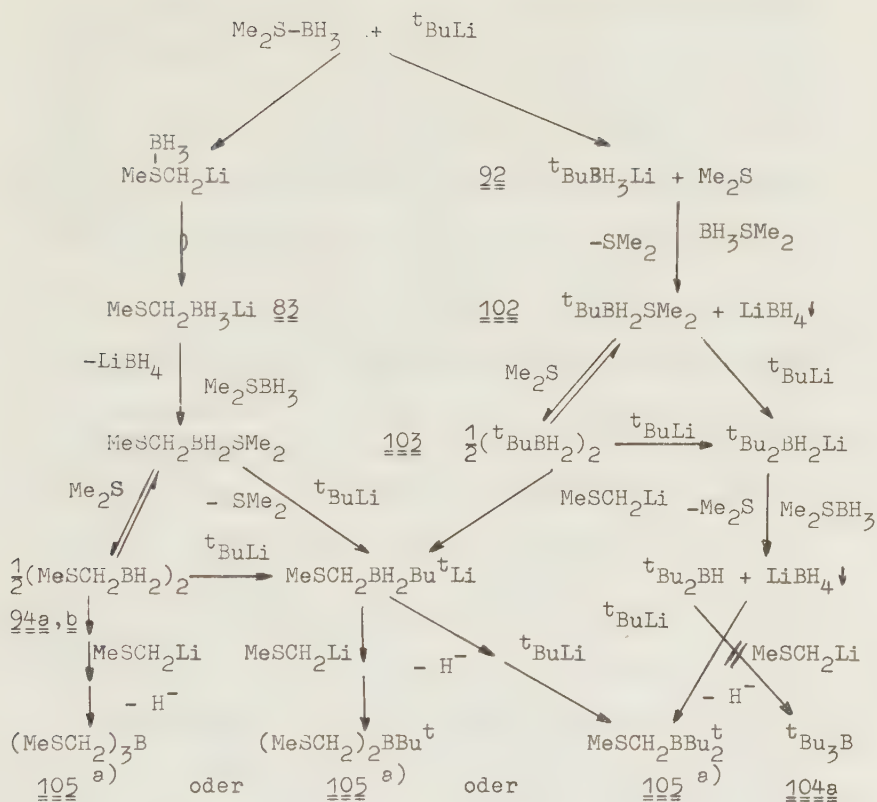
Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{BH}}$ [Hz]	-78°C ^{a)}	-78°C ^{b)} d)	-40°C ^{c)}	-10°C	RT
92	$\text{t-BuBH}_2\text{Li}$	-20.1, q	75	90%	79%	-	20%	79%
102	$\text{Me}_2\text{SBH}_2\text{Bu}^t$	-0.2, t	106	4%	10%	30%	35%	7%
103	$(\text{t-BuBH}_2)_2$	24.0, d/t	44/130	2%	11%	8%	10%	7%
104	$\text{BR}_3^e)$	51.7, s	-	-	-	50%	-	-
105	$\text{R}_2\text{BH}^f)$	47.8, d	127	4%	-	8%	-	-
104a	$\text{t-Bu}_2\text{B}$	83.0, s	-	-	-	-	35%	7%
94a	$(\text{BH}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2$	-13.6, t	105	-	-	3%	-	-
94b	$(\text{BH}_2\text{CH}_2\text{SMe})_2$	-17.2, s	105	-	-	1%	-	-

a) Reaktionszeit 4h b) Reaktionszeit 2.5h

c) Ansatz wurde bei -40°C zusammengegeben (15min), dann jedoch sofort aus dem Kältebad genommen und bei RT untersucht

d) Mit einem Anteil 1% traten zwei Quartetts bei -32 ppm und -30 ppm auf ($^1\text{J}_{\text{BH}} = 77 \text{ Hz}$), die wahrscheinlich dem $\text{MeSCH}_2\text{BH}_2\text{Li}$ und $\text{MeSCH}_2\text{BH}_2\text{Li}$ zuzuordnen sind

e) $\text{B}(\text{CH}_2\text{SMe})_3$ oder $\text{t-Bu}_2\text{BCH}_2\text{SMe}$ f) $\text{R} = \text{t-Bu}, \text{CH}_2\text{SMe}$ oder beide Gemischt



Schema 10 Reaktionswege von tBuLi mit Me_2SBH_3 in Pentan bei -40°C

a) Welchem Trialkylboran 105 zuzuordnen ist, kann aus den ^{11}B -NMR-Daten allein nicht sicher gefolgert werden (s. Text)

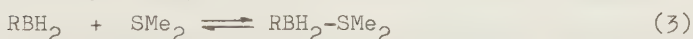
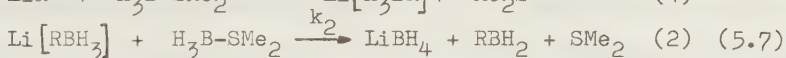
Das Hauptprodukt der Umsetzung von $t\text{BuLi}$ mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ bei -40°C ist eine Verbindung, die zu einem ^{11}B -NMR-Signal bei 51.7 ppm (Singulett) führt. Es handelt sich um eine Hydridfreie Spezies mit dreifach koordiniertem Bor, möglicherweise um Tris(methylthiomethyl)boran. Denkbar sind auch $t\text{Bu}_2\text{BCH}_2\text{SMe}$ und $t\text{BuB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2$ mit schwacher B-S - Wechselwirkung⁺. Die Tatsache, daß auch (94a) und (94b) beobachtet werden, zeigt, daß $t\text{BuLi}$ Dimethylsulfid-Boran zum Methylthiomethyl-lithium deprotoniert. Dieses kann - wie in Kap. 4 präparativ ausgenutzt - unter Bildung von $\text{MeSCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$ (83) und folglich auch (94) in das Reaktionsgeschehen eingreifen. Genauso wie $t\text{BuBH}_2\text{SMe}_2$ (102) mit $t\text{BuLi}$ zu $t\text{Bu}_2\text{BH}$ reagieren kann, ist dies auch bei (94) möglich. Das entstehende $[t\text{BuBH}_2\text{CH}_2\text{SMe}]\text{Li}$ kann in der üblichen Folgereaktion zu $t\text{Bu}_2\text{BCH}_2\text{SMe}$ reagieren, welches dem ^{11}B -NMR-Signal bei 51.7 ppm zugeordnet werden könnte⁺⁺. Schema 10 deutet mehrere derartige Reaktionswege an.

Ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigte die Umsetzung bei -10°C . Als Hauptprodukte beobachtet man $t\text{Bu}_3\text{B}$ und $t\text{BuBH}_2\text{-SMe}_2$. Es entstehen jedoch auch ca. 20% $t\text{BuBH}_3\text{Li}$. Deprotonierungsprodukte wie bei der Reaktion bei -40°C traten nicht auf (s. Tab. 26).

⁺ Denkbar wäre auch ein lockeres Addukt $t\text{Bu}_3\text{B-SMe}_2$, jedoch koordiniert $t\text{Bu}_3\text{B}$ mit Ethern oder Trialkylaminen nicht, so daß es auch mutmaßlich nicht mit Me_2S reagiert.

⁺⁺ Vgl. $\text{Me}_2\text{BCH}_2\text{OH}$ ($\delta^{11}\text{B} = 55.3$ ppm) und $\text{Me}_2\text{BCH}_2\text{NH}_2$ ($\delta^{11}\text{B} = 48.8$ ppm) (88).

Um die Unterschiede im Reaktionsverhalten von $i\text{PropLi}$ und $t\text{BuLi}$ gegenüber $\text{H}_3\text{B-SMe}_2$ zu verstehen, dienen die folgenden qualitativen Betrachtungen zur Geschwindigkeit der Teilreaktionen. Alle Evidenz spricht dafür, daß der erste Reaktionsschritt in einer nukleophilen Substitution am $\text{H}_3\text{B-SMe}_2$ besteht, unter Verdrängung von SMe_2 . Falls sie vom $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ ist, sollte sie umso langsamer verlaufen je sperriger das Carbanion ist⁺. Das entstandene Alkyltrihydridoborat überträgt dann ein Hydridion auf ein weiteres Molekül $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ unter Substitution von SMe_2 . Die Reaktion 5.7(2) muß im Falle des tert.-Butyllithium sehr viel schneller sein als die Primärreaktion. Dadurch entzieht sich LiH_3BBu^t dem Nachweis.



für R = i-Prop	$k_1 > k_2$	ergo nur wenig Folgeprodukte
R = t-Bu	$k_1 < k_2$	ergo kein LiH_3BR und Folge- reaktionen mit LiR

Der nächste Schritt, die nukleophile Substitution an (102) bzw. (103), verläuft naturgemäß noch langsamer als Schritt 5.7(1), während die nachfolgende Hydridübertragung wieder schneller als 5.7(2) erfolgt. An dieser Stelle greift nun MeSCH_2Li ein, das über die Deprotonierung von Me_2SBH_3 durch $t\text{BuLi}$ entste-

⁺ In Pentan liegt sicher kein freies Carbanion vor. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion vom $(\text{LiR})_n$ -Komplex aus einsetzt.

hen kann. Da es weniger sperrig als $t\text{BuLi}$ ist, wird es bevorzugt mit $t\text{Bu}_2\text{BH}$ reagieren, womit wieder $t\text{Bu}_2\text{BCH}_2\text{SMe}$ entstehen würde. Diese Spezies scheint wohl am ehesten mit (105) übereinzustimmen.

Um (92) in vernünftigen Mengen darstellen zu können, muß also die Hydridübertragung und die Deprotonierung unterdrückt werden, während zugleich die Substitution stark zu begünstigen ist.

Aus den Experimenten mit $n\text{-BuLi}$ und $i\text{-PropLi}$ weiß man, daß bei tiefen Temperaturen und entsprechend längeren Reaktionszeiten die Ausbeuten an Trihydridoborat ansteigen. In der Tat reagiert $t\text{BuLi}$ mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ bei -78°C glatt zu LiH_3BBu^t in fast 90 proz. Ausbeute (in Reaktionslösung) (Tab. 26). Dies zeigt eindeutig, daß man so die Hydridübertragung weitgehend unterdrücken kann. Wenn die Hydridübertragung nicht ebenfalls beschleunigt wird, so sollte bei erhöhter Temperatur die Substitution wieder die dominierende Rolle spielen. Eine Umsetzung von $t\text{BuLi}$ mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ bei RT zeigte dies eindrucksvoll. Nicht ganz unerwartet kam es hier auch zur Bildung von $t\text{Bu}_3\text{B}$ (Tab. 26).

Die Substitution ist also der Hydridübertragung so überlagert, daß ein Temperaturbereich entsteht, der keine Bildung von Lithium-tert.-butyl-trihydridoborat zuläßt. Ein Grund für die gelungene Reaktion bei -78°C könnte auch ein Ausfallen von (92) bei dieser Temperatur sein. Ein Tieftemperaturversuch jedoch zeigte die sehr gute Löslichkeit von (92) in in Pentan bei -78°C an.

Die Isolierung von (92) ist dann möglich, wenn man die Reaktion unter optimalen Bedingungen (-78°C , sehr langsame Zugabe von $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$) durchführt. Nimmt man hingegen kurz nach dem Zusammengeben das Reaktionsgemisch aus dem Kältebad, so gewinnt durch den Temperaturanstieg die Hydridübertragung die Oberhand und die Ausbeute an (92) kann bis auf den Wert 0 sinken.

5.5 Darstellung von Lithium-phenyltrihydridoborat (106) und Lithium-benzyltrihydridoborat (89)

Da Phenyl- und Benzyllithium nur in Form ihrer TMEDA-Komplexe darstellbar sind (in Hexan)⁸⁷⁾, wurden die entsprechenden Trihydridoborate (89) und (106) nach der Methode über $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$ dargestellt (s. Kap. 4).



(89) entsteht durch einstündiges Rückflußkochen einer Lösung von Benzyllithium und $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$ in Toluol/Hexan in 91 proz. Ausbeute. (89) kristallisierte aus der Lösung nach einigen Tagen bei -25°C als 1:1 Komplex mit TMEDA. 106 entsteht erst durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß einer Lösung von Phenyllithium und $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$ in Benzol. Dabei entstehen außer (106) ca. 40% LiBH_4 neben Lithium-dimethylaminomethyl-trihydridoborat (87). Aus diesem Gemisch kristallisierte bei RT nur der 1:1 Komplex mit TMEDA. (NMR-Daten s. Kap. 5.6 und Anhang)

5.6. NMR-spektroskopische Untersuchungen

5.6.1. ^{13}C - und ^{11}B -chemische Verschiebungen

In der ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Alkane wird beobachtet, daß ein Kohlenstoffatom um so mehr entschirmt wird, je höher substituiert es durch andere C-Atome ist. So beobachtet man in der Reihe Methan, Ethan, Propan, Isobutan und Neopentan, d.h. bei schrittweisem Ersatz der Methanwasserstoffe durch Methylgruppen, eine Zunahme des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes des Zentralatoms. Man bezeichnet dies als den α -Effekt⁸⁹⁾. Aus einer Vielzahl von ^{13}C -NMR-Daten entsprechender Alkane konnte das Inkrement für den α -Effekt zu $+9.1 \pm 0.1$ ppm bestimmt werden. Ähnliche Einflüsse⁸⁹⁾ auf die chemische Verschiebung ergeben sich auch bei einer Substitution in β , γ oder δ -Stellung zu dem betreffenden C-Atom. Bei verzweigten Alkanen ist der sterische Einfluß zu berücksichtigen. GRANT und PAUL⁸⁹⁾ faßten diese Ergebnisse zu der nachfolgenden Gleichung (5.10) zusammen, die es erlaubt, mit großer Genauigkeit ^{13}C -chemische Verschiebungen vieler Alkane zu berechnen.

$$\delta C_i = B + \sum_j A_j n_{ij} \quad (5.10)$$

δC_j ist die chemische Verschiebung des betrachteten C-Atom i, A_j ein additiver Shiftparameter für die j-te Position, n_{ij} ist die Zahl der Atome in der j-ten Position zu C-Atom i und B eine Konstante. Effekte dieser Art sollten auch für das Boratom in Alkyltrihydridoboraten beobachtbar sein, da diese Anionen ja isoelektronisch mit den Alkanen sind. Da nun die ^{13}C -NMR-Daten einiger BH_3R^- -Ionen zur Verfügung stehen, wurde versucht, eine

Abschätzung des α -Effekts einer BH_3 -Gruppe auf das borständige C-Atom vorzunehmen. Dazu war es notwendig, eine möglichst systematisch substituierte Reihe von Alkyltrihydridoboraten aufzustellen um deren NMR-Daten mit den entsprechenden der isostrukturellen Alkane zu vergleichen. Dadurch sollte auch gewährleistet sein, daß analoge sterische Einflüsse des Kohlenstoffgerüsts vorliegen. Auf Grund der zugänglichen Daten wurde die Reihe tert.- BuBH_3^- /Neopentan, iso- PropBH_3^- /Isobutan, Et BH_3^- /Propan und Me BH_3^- /Ethan gewählt. Die Verschiebungen der α -C-Atome des Et BH_3^- und Me BH_3^- wurden aus dem Wert von n-Bu- BH_3^- nach Gl. 5.10 ermittelt. Abb. 33 zeigt die entsprechende Korrelation, die auf einen gleichmäßigen α -Effekt der BH_3 -Gruppe hinweist. Um dieses Ergebnis weiter abzusichern, bedarf es noch einer größeren Anzahl von Daten, insbesondere einer Serie von linearen Alkyltrihydridoboraten $n\text{RBH}_3^-$, deren Darstellung aber kein Problem sein sollte.

Mittels der Daten in Tab. 27 errechnet sich der α -Effekt einer BH_3 -Gruppe zu +2 ppm. Mit diesem Wert und den entsprechenden Stereoinkrementen lassen sich die chemischen Verschiebungen der borständigen C-Atome in Alkylhydridoborate auf ± 1 ppm genau vorhersagen.

Eine ähnliche Korrelation läßt sich mit den Daten von Tab. 27 zur Bestimmung des β -Effekts der BH_3 -Gruppe erstellen. Auch hier erhält man eine Gerade. Der β -Effekt beträgt +12 ppm.

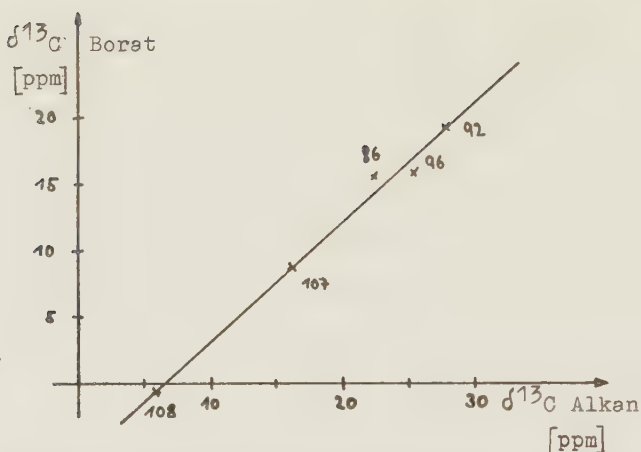


Abb. 33 Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebung von isostrukturellen Alkanen und Boraten zur Bestimmung des α -Effekts von Bor (Werte s. Tab. 27)

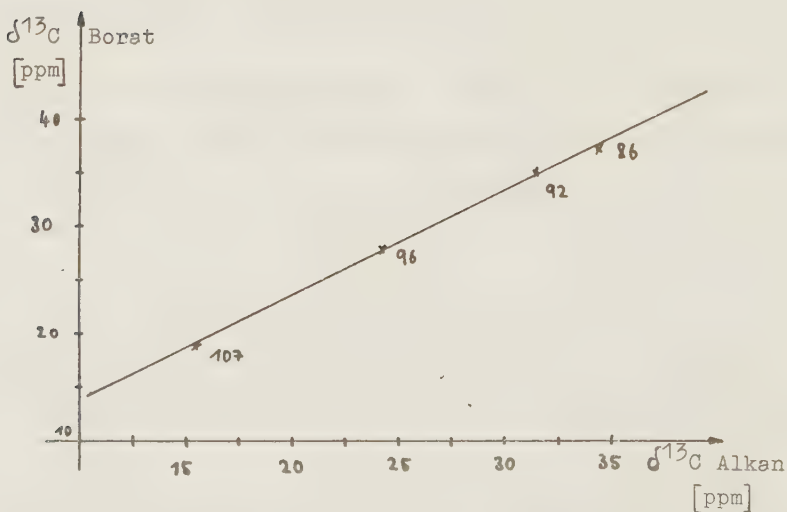


Abb. 34 Korrelation der ^{13}C -chemischen Verschiebung von isostrukturellen Alkanen und Boraten zur Bestimmung des β -Effekts von Bor (Werte s. Tab. 27)

Tab.27 ^{13}C -NMR-Daten von Alkyltrihydridoboraten und ihren iso-strukturellen Alkenen

Nr. Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Nr. Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]
$\underline{92}$ $(\text{CH}_3)_2\overset{*}{\text{C}}\text{-BH}_3^-$	35.0 * 19.3	$\underline{92a}^b$ $(\text{CH}_3)_2\overset{*}{\text{C}}\text{-CH}_3$	31.5 * 27.9
$\underline{96}$ $(\text{CH}_3)_2\overset{*}{\text{CH}}\text{-BH}_3^-$	27.7 * 15.8	$\underline{96a}^b$ $(\text{CH}_3)_2\overset{*}{\text{CH}}\text{-CH}_3$	24.3 * 25.2
$\underline{107}^a$ $\text{CH}_3\text{-}\overset{*}{\text{CH}}_2\text{-BH}_3^-$	18.8 * 8.6	$\underline{107a}^b$ $\text{CH}_3\text{-}\overset{*}{\text{CH}}_2\text{-CH}_3$	15.6 * 16.1
$\underline{108}^a$ $\overset{*}{\text{CH}}_3\text{-BH}_3^-$	- * -0.5	$\underline{108a}^b$ $\text{CH}_3\text{-}\overset{*}{\text{CH}}_3$	5.9 * 5.9
$\underline{98}$ $^1\text{CH}_3\text{-}\overset{2}{\text{C}}\text{CH}_2\text{-}\overset{2}{\text{C}}\text{CH}_2\text{-}\overset{*}{\text{CH}}_2\text{-BH}_3^-$	15.5 *	$\underline{98a}^b$ $\text{CH}_3\text{-}\overset{*}{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{*}{\text{CH}}_2\text{-CH}_3$	22.6 *
	$^1_{14.8}$ $^2_{26.7}$ $^3_{37.3}$		13.7 34.5

a) Werte wurden über Inkremente nach (5.10) berechnet

b) Lit.89

Korrelationen von $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten isostruktureller und isoelektronischer Bor- und Kohlenstoffverbindungen wurden bereits mehrfach aufgezeigt. Beispielsweise wies W.BIFFAR⁷⁰⁾ auf eine lineare Beziehung zwischen den ^{11}B - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen von $\text{H}_3\text{B-ER}_n$ -Verbindungen und ihren isoelektronischen Methanderivaten hin. Dazu gehört auch die Korrelation zwischen bis dahin bekannten Alkyltrihydridoboraten und den entsprechenden Alkanen. Die in dieser Arbeit dargestellten Hydridoborate lassen sich problemlos einordnen. Früher waren es unter anderem B.F.SPIELVOGEL⁹⁰⁾ ($\delta^{11}\text{B}$ -Werte von Amin-Boranen gegen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte isostruktureller Alkane) und H.NÖTH et al.⁹¹⁾ ($\delta^{11}\text{B}/\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{14}\text{N}/\delta^{13}\text{C}$ von Amin-Boranen gegen die entsprechenden Alkane), die derartige Beziehungen aufstellten und interpretierten. Aber es fehlt bisher noch ein Vergleich der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte entsprechender isostruktureller Boran-Addukte und Borate, der in Abb. 35 dargestellt ist. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, die zwei Dinge zeigt. Die ^{11}B -chemische Verschiebung korreliert mit der Substituentenelektro-negativität (N/C), wie an einem anderen Beispiel auch W.BIFFAR⁷⁰⁾ zeigte. Darüberhinaus beeinflussen sterische Effekte der Substituenten die δ -Werte im Borat bzw. im Amin-Boran gleichartig.

Dies bedeutet, daß es möglich sein muß, an Hand von zu berechnenden Gruppeninkrementen die ^{11}B -chemische Verschiebung für diesen Molekül-Typ vorausszusagen. Da ein Boratom einen definierten Beitrag zur ^{13}C -chemischen Verschiebung liefert, sollte umgekehrt auch ein C-Atom einen konstanten Einfluß auf

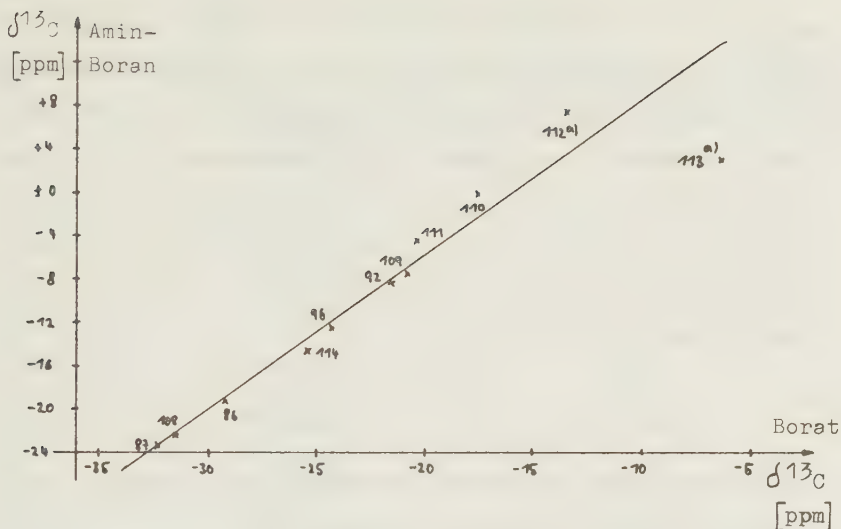


Abb.35 Korrelation der ^{11}B -Werte isostruktureller Borate und Amin-Borane (Werte s. Tab. 29)

- a) Das sehr starke Abweichen von 112 und 113 war zu erwarten. Offensichtlich ist die Korrelation bei Verwendung höher substituierter Verbindungspare überstrapaziert. Da das entsprechende Borat/Alkan-Paar aber in die $^{13}\text{C}/^{11}\text{B}$ -Wert-Korrelation von W. BIFFAR ⁷⁰⁾ paßt, werden die vorliegenden Abweichungen durch die Amin-Addukte hervorgerufen. Wahrscheinlich ist ein sich vergrößernder BN-Bindungsabstand die Ursache.

den ^{11}B -Wert zeigen. Durch systematischen Vergleich einer größeren Anzahl von $\delta^{11}\text{B}$ -Werten von Alkylhydridoboraten und Alkylboraten, gelang es uns, den α , β und γ -Effekt sowie sterische Inkremente von C-Atomen und C-Atomgruppen an verschiedenen hoch substituierten Boratomen zu berechnen. In Analogie zur Gleichung (5.10) von PAUL und GRANT ergibt sich eine ähnliche Gleichung (5.11) für die Berechnung der ^{11}B -chemischen Verschiebung:

$$\delta^{11}\text{B}_i = -41.4 \text{ ppm} + \sum_j A_j n_{ij} \quad (5.11)$$

Wie GRANT und PAUL von Methan ausgingen, stellt hier BH_4^- das Bezugssystem dar. Durch einen Vergleich sinnvoller Reihen wie BH_4^- , MeBH_3^- , Me_2BH_2^- , Me_3BH^- , Me_4B^- oder BH_4^- , MeBH_3^- , EtBH_3^- iso-Prop BH_3^- , tert.-But BH_3^- erhielt man nach und nach die erforderlichen Parameter. Mit den Werten der in Tab. 28 lassen sich die ^{11}B -chemischen Verschiebungen von Organylboraten auf ± 1.0 ppm berechnen. Dieses Verfahren kann nun dazu dienen, ^{13}C -chemische Verschiebungen der entsprechenden Schlüsselatome in isostrukturellen Alkanen zu berechnen. Dazu müssen die passenden $\delta^{11}\text{B}$ -Werte in (5.12) von W.BIFFAR⁷⁰⁾ eingesetzt werden.

$$\delta^{13}\text{C} = 1.741 \delta^{11}\text{B} + 64.71 \text{ ppm rel. TMS} \quad (5.12)$$

Da nach der Methode von GRANT und PAUL⁸⁹⁾ die Berechnung sterisch anspruchsvoller Systeme mit immer größeren Fehlern behaftet ist, sind zusätzliche Methoden von Vorteil. Dies gilt besonders für tert.-Butyl-substituierte Verbindungen⁹²⁾, da

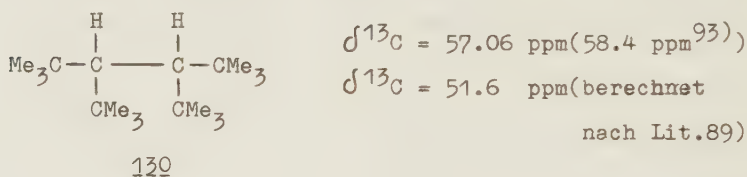
Tab.28 Substituenteneffekte zur Berechnung der ^{11}B -chemischen Verschiebung in Boraten nach (5.11)

Effekt	Koeffizient A_j [ppm]	Zahl der Beobachtungen
	+ 10.0 $\pm$ 0.1	20
	+ 3.0 $\pm$ 0.1	20
	- 0.3 $\pm$ 0.1	20
$4^0/4^0$ a)	- 10.1 $\pm$ 0.2	3
$3^0/4^0$	- 6.0	1
$2^0/4^0$	- 1.5 $\pm$ 0.1	2
$1^0/4^0$	+ 1.2	1
$4^0/3^0$	- 6.5	1
$3^0/3^0$	- 4.1 $\pm$ 0.6	3
$2^0/3^0$	- 1.0 $\pm$ 0.1	2
$1^0/3^0$	+ 0.7 $\pm$ 0.4	2
$4^0/2^0$	- 6.7 $\pm$ 0.1	2
$3^0/2^0$	- 4.0 $\pm$ 0.3	2
$2^0/2^0$	- 1.7 $\pm$ 0.2	3
$1^0/2^0$	- 0.5	1
$4^0/1^0$	- 5.1 $\pm$ 0.1	5
$3^0/1^0$	- 3.7	1
$2^0/1^0$	- 1.1	1
$1^0/1^0$	0	1

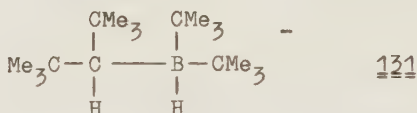
a) Inkremente für verzweigte B-C-Systeme.

Die erste Zahl bezieht sich auf den Substitutionsgrad des Boratoms, die zweite auf den Substitutionsgrad des borgebundenen Kohlenstoffatoms. $4^0/3^0$ z.b. entspricht einer Struktur $\text{R}_3\text{B}-\text{CHR}_2^1$ oder $\text{B}(\text{CHR}_2)_4^-$ etc. Die einzelnen Werte innerhalb einer Gruppe zeigen alle eine lineare Abhängigkeit. (A_j gegen n^0/m^0).

hier bereits räumlich bedingte Veränderungen in den Bindungslängen auftreten, die von der Inkrementrechnung nicht mehr erfaßt werden. C.RÜCHARDT und Mitarbeiter⁹⁴⁾ weisen darauf bei einem Vergleich des gemessenen und berechneten $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes für die Ethankohlenstoffe im sym. Tetra(tert.-butyl)ethan (130) hin:



Das für die Berechnung nach der hier aufgezeigten Methode notwendige Boratmolekül ist das Di(tert.-butyl)-di(tert.-butyl)methyl-hydridoborat (131). Nach (5.11) ergibt sich für (131)



ein $\delta^{11}\text{B}$ von -5.3 ppm. Daraus folgt nach (5.12) ein $\delta^{13}\text{C}$ von 55.5 ppm für (130), der dem beobachteten Wert schon wesentlich besser entspricht.

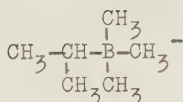
In einem anderen Fall erhält man für das quartäre C-Atom im 2.2.3-Trimethylbutan nach dieser Methode ein $\delta^{13}\text{C}$ von 34.7 ppm (exp. 32.9⁸⁹⁾).

Tab.29 Wertetabelle zu Abb.35 und Tab.28

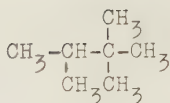
Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]
<u>92</u>	$\text{Me}_3\text{C-BH}_3^-$	- 21.5/THF - 20.1/Pentan - 19.3/ C_6D_6	<u>92b</u>	$\text{Me}_3\text{N-BH}_3$	- 8.2 ^{c)}
<u>96</u>	$\text{Me}_2\text{CH-BH}_3^-$	- 24.3/THF - 22.8/Toluol - 22.5/ CDCl_3	<u>96b</u>	$\text{Me}_2\text{NH-BH}_3$	- 13.5 ^{e)}
<u>86</u>	n-Bu-BH_3^-	- 29.2/THF - 28.1/ CH_2Cl_2 - 27.9/ CDCl_3	<u>86b</u>	$\text{n-PropNH}_2\text{BH}_3$	- 19.2 ^{f)}
<u>87</u>	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{BH}_3^-$	- 32.2/ C_6H_6	<u>87b</u>	$\text{Me}_2\text{N}^{\text{BH}_3}\text{-NH}_2\text{-BH}_3$	- 23.2 ^{g)}
<u>108</u>	Me-BH_3^-	- 31.4 ^{a)}	<u>108b</u>	$\text{H}_3\text{N-BH}_3$	- 22.3 ^{e)}
<u>114</u>	s-Bu-BH_3^-	- 25.4 ^{a)}	<u>114b</u>	Et(Me)NHBH_3	- 14.6 ^{h)}
<u>109</u>	Me-BMe_3^-	- 20.7 ^{a)}	<u>109b</u>	$\text{H}_3\text{N-BMe}_3$	- 7.8 ⁱ⁾
<u>110</u>	t-Bu-BMe_3^-	- 17.5 ^{a)}	<u>110b</u>	$\text{Me}_3\text{N-BMe}_3$	+ 0.1 ^{e)}
<u>111</u>	n-Bu-BMe_3^-	- 20.3 ^{a)}	<u>111b</u>	$\text{EtNH}_2\text{-BMe}_3$	- 4.1 ^{e)}
<u>112</u>	$\text{t-Bu-BH}_2\text{Bu}^{\text{i-}}$	- 13.4 ^{a)}	<u>112b</u>	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{Bu-i}$	+ 7.7 ^{j)}
<u>113</u>	$\text{t-BuBH}_2\text{Bu}^{\text{t-}}$	- 6.3 ^{a)}	<u>113b</u>	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{Bu-t}$	+ 3.1 ^{j)}
<u>115</u>	H_2BMe_2^-	- 23.6 ^{a)}			
<u>116</u>	HBMe_3^-	- 21.0 ^{a)}	<u>123</u>	$\text{Me}_2\text{Bu}^{\text{t}}_2^-$	- 14.1 ^{a)}
<u>117</u>	H_2BBu_2^-	- 19.2 ^{a)}	<u>124</u>	MeBBu_3^-	- 10.4 ^{a)}
<u>118</u>	H_2BBu_2^-	- 11.9 ^{a)}	<u>125</u>	$\text{B(Prop)}^{\text{n}}_4^-$	- 17.5 ^{a)}
<u>119</u>	HBEt_2^-	- 12.1 ^{a)}	<u>126</u>	$\text{s-BuBH}_2\text{Bu}^{\text{n-}}$	- 15.8 ^{a)}
<u>120</u>	BEt_4^-	- 17.5 ^{b)}	<u>127</u>	HBBu_3^-	- 17.3 ^{d)}
<u>121</u>	HBBu_3^-	- 6.7 ^{a)}	<u>128</u>	$\text{HB(C}_5\text{H}_9)_3^-$	- 9.3 ^{d)}
<u>122</u>	HBBu_3^-	- 2.3 ^{a)}	<u>129</u>	$\text{HB(C}_6\text{H}_{11})_3^-$	- 5.7 ^{d)}

a) Lit. 70 b) Lit. 95 c) Lit. 96 d) Lit. 97 e) Lit. 91

f) Lit. 104 g) Lit. 98 h) Lit. 99 i) Lit. 100 j) Lit. 101



$$\delta^{11}\text{B} = -17.2 \text{ ppm} \\ \text{ber. nach (5.11)}$$

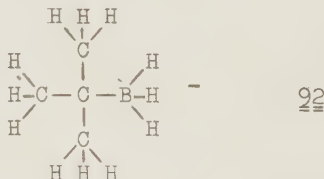


$$\delta^{13}\text{C} = 34.7 \text{ (exp. 32.9 ppm}^{89}\text{)} \\ \text{ber. nach (5.12)}$$

Unter Berücksichtigung der Fehlerbreite der Angaben aus (5.12) mit ± 3 ppm, erhält man somit recht befriedigende Werte.

5.6.2. Kopplungskonstanten

Die dargestellten Alkyltrihydridoborate zeigen eine Reihe von interessanten Kopplungsphänomenen. Da die Quadrupolrelaxation bei tetrakoordinierten Borverbindungen stark abnimmt, werden die beobachteten Resonanzlinien sehr scharf⁹⁵⁾. Dies ermöglicht die Beobachtung weitreichender Kopplungen im ^{11}B -NMR-Spektrum. So zeigen die Trihydridoborate (83, 87, 89) und (106) alle eine $^2J_{\text{BH}}$ -Kopplung, während (92) sogar eine $^3J_{\text{BH}}$ -Kopplung aufwies, ähnlich denen, wie sie W.BIFFAR⁷⁰⁾ beim tert.-ButBMe₃⁻ und bei Trimethylsilylboraten beobachtete. Dabei konnten die $^1J_{\text{BC}}$ -Kopplungen sowohl dem ^{11}B - als auch dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnommen werden. Ein sehr 'ergiebiges' Molekül in dieser Beziehung war (92).



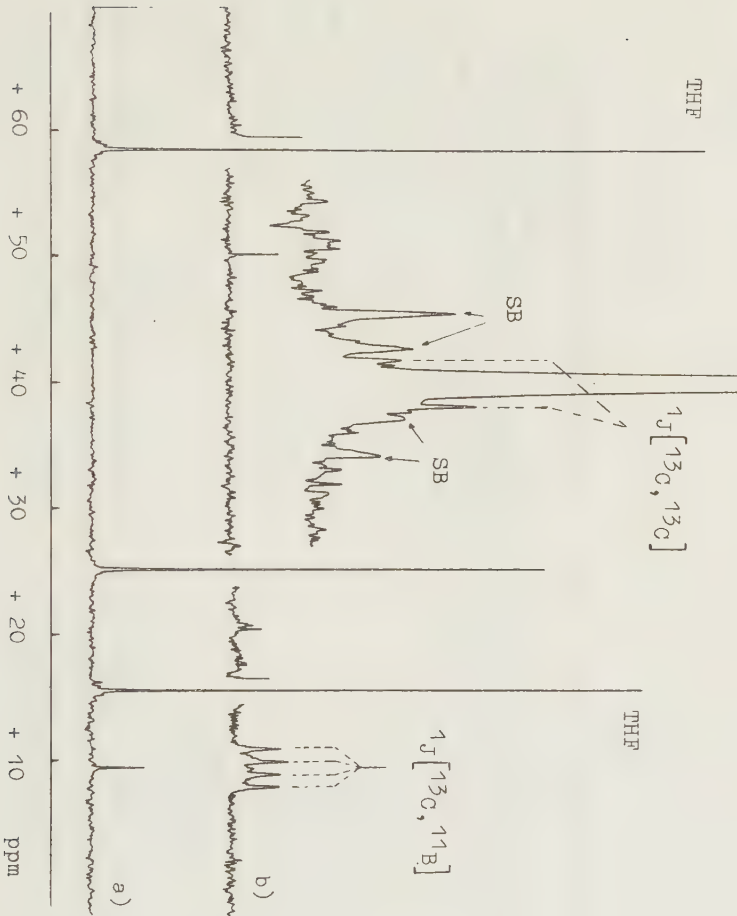


Abb. 36

^{13}C -NMR-Spektrum von $t\text{BuBH}_2\text{Li}$ in THF
 a) $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Tab. 30 Verschiedene Kopplungskonstanten in Alkyltrihydridoboraten a)

Nr.	Verbindung	$^1J [^1B, ^1H]$	$^2, ^3J [^1B, ^1H]$	$^3J [^3C, B, ^1H]$	$^1J [^3C, ^1H]$	$^1J [^3C, ^1B]$	$^3J [^3C, ^1B]$	$[Hz]$
92	Me_3C-BH_3	76	-	4.6 ± 0.3	122.1	50.0 ± 1	-	-
96	Me_2CH-BH_3	74	-	4.5 ± 0.3	$122.5/CH^3$ $116.0/CH^3$	49.5 ± 1	-	-
86	$n-Bu-BH_3$	75	-	-	-	48.0 ± 1	≈ 2	-
106	$Ph-BH_3$	77	3.6 ± 0.5	-	-	56.6 ± 1	-	-
89	$PhCH_2-BH_3$ - b)	78	5.9 ± 0.5	-	-	43.3 ± 1	≈ 1.5	-
83	$MeSCH_2-BH_3$ - b)	77	5.0 ± 0.5	-	-	45.5 ± 1	≈ 2	-
87	$Me_2NCH_2BH_3$ - b)	78	5.0 ± 0.5	-	-	-	-	-

a) Die Kopplungskonstanten wurden teilweise in Doppel- und Tripelresonanzexperimenten bestimmt

b) Die jeweiligen Alkyltrihydridoborate liegen in Form ihrer TMEDA-Komplexe vor

Tab. 31 ^1H -chemische Verschiebungen der Alkyltrihydrido-
borate in THF/ C_6D_6 ^{b)}

Nr.	Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm], BH_3	$\delta^1\text{H}$ [ppm], sonstige	$^3\text{J}_{\text{HH}}$	$^3\text{J}_{\text{BH}}$ [Hz]
106	PhBH_3Li ^{a)}	1.11, s	7.25, ortho-H, m 6.34, meta-H, t 6.68, para-H, t	- - -	- - -
89	$\text{PhCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$ ^{a)}	0.40, t	1.74, BCH_2 , q 6.69, para-H, t 6.92, meta-H, t 7.02, ortho-H, d	5.8 - - -	- - - -
86	n-BuBH ₃ Li	0.55, t	0.89, BCH_2 , m 1.13, CH_3 , t 1.71, CH_2 , m	5.1	-
96	i-PropBH ₃ Li	0.52, d	1.42, CH_3 , d 1.3, CH , m	6.0 3.9	- -
92	t-BuBH ₃ Li	0.50, s	1.00, CH_3 , q	-	3.5

a) wurden in Form ihrer TMEDA-Komplexe eingesetzt

b) die beobachteten Intensitäten entsprachen den theoretischen

Neben der schon erwähnten $^3J_{BH}$ -Kopplung von ± 3.5 Hz, waren noch die $^1J_{CC}$ -Kopplung mit 32.4 Hz, die $^3J_{CH}$ -Kopplung mit ca. 1 Hz, die $^3J_{CBH}$ -Kopplung mit ± 4.6 Hz, die $^1J_{CH}$ -Kopplung mit 122 Hz und die $^1J_{CB}$ -Kopplung mit 50.0 Hz zu beobachten.

5.6.3. 1H -chemischen Verschiebungen

Die 1H -Verschiebungen der BH_3 -Gruppe wurden durch Doppelresonanzexperimente bestimmt (Tab. 31). Die große Tieffeldverschiebung beim Phenyltrihydridoborat ($\delta^1H = 1.11$ ppm) im Vergleich zu den anderen Werten, die alle um 0.5 ppm liegen, kann nicht ohne weiteres interpretiert werden. Der Wert deckt sich jedoch mit der ebenfalls ungewöhnlich hohen $^1J_{CB}$ -Kopplungskonstante von 56.6 Hz.

5.7. Infrarotspektroskopische Daten

WATANABE¹¹⁴⁾ und später BERSCHIED und PURCELL¹¹⁵⁾ erhielten bei einem Vergleich von $^1J_{BH}$ einer Reihe von BH_3 -X Verbindungen mit ν_{BH}^{av} , dem gewichteten Mittel¹¹⁶⁾ der symmetrischen und antisymmetrischen BH-Valenzschwingung, eine gute Korrelation. Die theoretische Begründung, daß sowohl die BH-Bindungsstärke als auch die BH-Kopplung vom s-Anteil in der Bindung bestimmt werden¹¹⁸⁾, wird zwar angezweifelt¹¹⁷⁾, doch auch W.BIFFAR⁷⁰⁾ fand vor kurzem eine ähnlich gute Korrelation unter Einbeziehung der $[H_3B-E^{IV}R_3]Li$ -Verbindungen. Nimmt man nun auch noch die Werte der Alkyltrihydridoborate und Alkylboran-Addukte, von Tab. 32 hinzu, so wird diese Korrelation auf einen Bereich von 50 ppm/350 cm^{-1} erweitert (Abb. 37), und man kann kaum mehr von einem zufälligen Charakter sprechen.

Tab.32 BH-Valenzschwingungen und BH-Kopplungskonstanten von Alkyltrihydridoboraten und Boran-Addukten

Nr.	Verbindung	$\nu_{\text{BH}} [\text{cm}^{-1}]$	$^1J [^{11}\text{B}, ^1\text{H}] [\text{Hz}]$
106	$\text{PhBH}_3\text{Li/TMEDA}$	2180,2220 s,2250 (sh)	77
89	$\text{PhCH}_2\text{BH}_3\text{Li/ "}$	2180,2220 s,2260 (sh)	78
92	$\text{t-Bu-BH}_3\text{Li}$	2150,2220 s	76
96	$\text{i-PropBH}_3\text{Li}$	2150 s	74
149	$\text{Me}_3\text{NBHClCH}_2\text{Ph}$	2410 s	113
146	$\text{Me}_3\text{NBHICH}_2\text{Ph}$	2440 s	118
95	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{SMe}_2\text{I}^-$	2360 s,2395,2300, 2230,2270 m(scharf)	98
94	$(\text{BH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$	2350,2395 s,2450(sh),2380 m	105

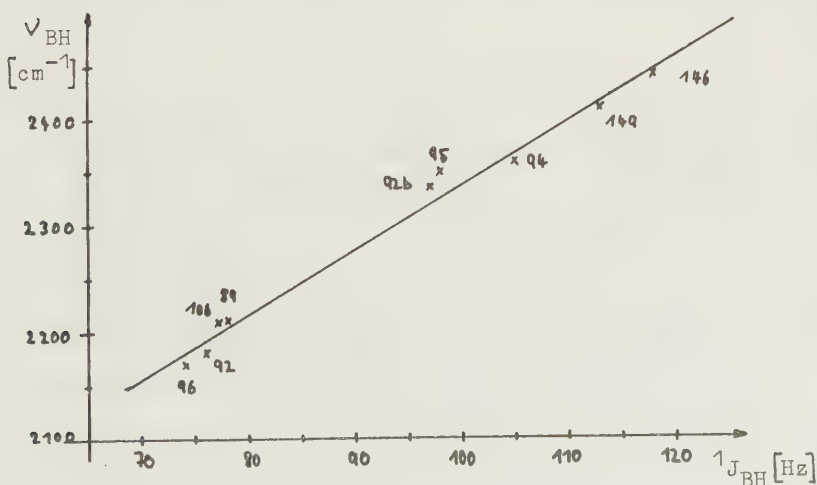


Abb.37 Korrelation der BH-Valenzschwingung mit der BH-Kopplungskonstante (Werte s. Tab. 32)

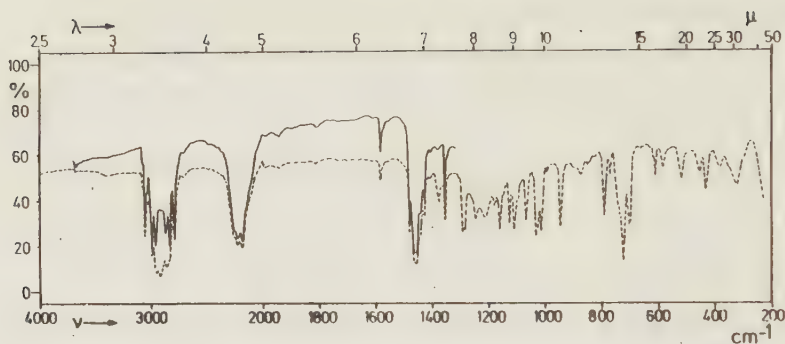


Abb.38 Infrarotspektrum von $\text{PhBH}_3\text{Li-TMEDA-Komplex}$
(in Nujol, durchgezogene Linie = mit Hostafion
kompensierter Teil des Spektrums)

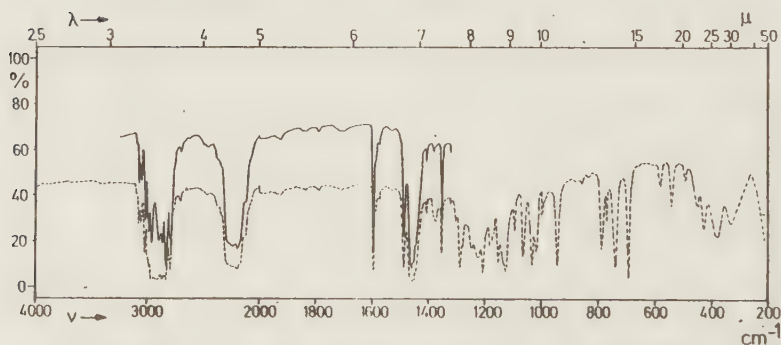


Abb.39 Infrarotspektrum von $\text{PhCH}_2\text{BH}_3\text{Li-TMEDA-Komplex}$
(in Nujol, durchgezogene Linie = mit Hostafion
kompensierter Teil des Spektrums)

Die IR-Spektren von 92 und 96 waren schlecht aufgelöst.
Die wichtigsten IR-Banden sind im exp. Teil aufgeführt.
Weitere IR-Daten der Verbindungen 149, 146, 95 und 94 fin-
det man in den entsprechenden Kapiteln.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Versuche mit Borverbindungen wurden vorsorglich auf Grund der - zwar unterschiedlichen - doch immer vorhandenen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit unter Inertgas (nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt. Es wurden Schlenkglasgeräte und eine Glas-Vakuumanapparatur verwendet, die jeweils zu Beginn eines Versuches ausgeheizt wurden.

Alle Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden mit Na, K, Na/K-Legierung, CaH_2 und LiAlH_4 unter Stickstoff oder Argon getrocknet.

Die verwendeten Amine wurden mit KOH getrocknet. Rohes Triethylamin wurde vorher mit PhNCO vom Diethylamin befreit. Trimethylamin wurde bei Bedarf nach gängigen Methoden aus einer wäßrigen Lösung mit KOH ausgetrieben und in der Kälte kondensiert.

Analysen: Die C,H,N-Werte wurden durch Verbrennung im mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie bestimmt. C- und N-Gehalt von Verbindungen mit einem hohen Prozentanteil an Bor lagen infolge unvollständiger Verbrennung häufig zu niedrig. Bei sehr empfindlichen Substanzen traten auch Fehler auf Grund unzureichender Schutzmaßnahmen auf. Der Borgehalt wurde gegebenenfalls nach oxidativer Hydrolyse als Mannitoborsäure alkalimetrisch, LiR-Verbindungen acidimetrisch bestimmt. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarrohrchen bestimmt und unkorrigiert angegeben.

6.2. Spektroskopische Untersuchungen

NMR-Spektroskopie: ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN EM-360, einem VARIAN A-60 und einem VARIAN FT-80A-Spektrometer aufgenommen. Zu Routinemessungen von ^{11}B -NMR-Spektren und zur Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren stand ein VARIAN FT-80 A Spektrometer zur Verfügung, an dem auch die Simulation von ^1H -NMR-Spektren (Programm SIMEQ) durchgeführt wurden. Für Spezialmessungen (wie Doppel- und Tripelresonanzexperimente, sonst schlecht aufgelöste ^{13}C , ^1H , ^{11}B -NMR-Spektren) stand ein BRUKER WP-200 Spektrometer zur Verfügung.

Standards: ^1H -NMR: internes TMS; ^{11}B -NMR: externes $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$; ^{13}C -NMR: internes TMS; internes C_6D_6 ($\delta^{13}\text{C} = 128 \text{ ppm rel. TMS}$) und internes CDCl_3 ($\delta^{13}\text{C} = 77.1 \text{ ppm rel. TMS}$).

Verschiebungen zu tiefem Feld gegenüber dem Standard tragen ein positives Vorzeichen.

Die Intensitäten der Signale in den ^1H -NMR-Spektren entsprachen, wenn nicht anders vermerkt, immer den theoretischen Verhältnissen.

IR-Spektroskopie: Die Substanzen wurden mit einem PERKIN-ELMER 235-IR Spektrometer als Nujol- oder Hostaflon-Suspension oder in KBr vermessen.

Massenspektroskopie: Die rel. Molmasse von (94) wurde an einem ATLAS CH-7 Gerät bestimmt. Die Substanz wurde in einem Glasröhrchen direkt vor die Ionenquelle gebracht.

0.3. Ausgangsverbindungen

Neben den Chemikalien, die in den Chemikalienausgaben im Haus erhältlich waren, wurden die folgenden Handelspräparate (Lieferfirmen in Klammern) eingesetzt:

1.7-Octadien, 1.9-Decadien (EGA-Chemie), $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NMe}_2$ (chem. Werke Hüls AG), 1.2-Dihydroxybenzol, ICN, Bu_4CN , Me_3NBH_3 , 3-Hydroxypyridin, Me_2S , Me_3NHCl , TMEDA (FLUKA), Me_3N (Baker-Chemical), $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, Me_2NCOCl , PhSCH_3 , DABCO (MERCK bzw. MERCK-SCHUCHARDT), t-Buli, n-Buli, i-PropLi, LiAlH_4 (Metallgesellschaft).

Für die Überlassung folgender Substanzen sei den Spendern im Arbeitskreis herzlich gedankt:

BH_3 -THF (Dr.B.WRACKMEYER, H.BAUER), BH_3 - SMe_2 (Dr.B.WRACKMEYER)

Weitere Ausgangsverbindungen:

Me_3NBH_3 und Et_3NBH_3 wurden durch Vereinigen aequimolarer Mengen Amins und BH_3 -THF in THF erhalten. Et_3NBH_3 wurde destillativ aufgearbeitet ($36-37^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, Lit.¹⁰⁵) $47-48^\circ\text{C}/3$ Torr). Me_3NBH_3 wurde aus der THF-Lösung mit Petrol-ether ausgefällt (Fp. $92-93^\circ\text{C}$, Lit.¹²³) 93.5°C). Beide Ad-
dukte fielen in Ausbeuten zwischen 90 % und 100 % an.
 Me_3NBH_2 ¹²⁴), ICN¹²⁵), Catecholboran^{27,28}).

Darstellung der verschiedenen Lithiumalkyle:

PhCH₂Li/TMEDA: Eine Lösung von n-Butyllithium in Hexan wurde ohne Kühlung zu einer aliquoten Menge von TMEDA in Toluol gegeben. Die Mischung ließ man jeweils ca. 60 min. bei RT rühren bis eine intensive Rotfärbung eingetreten war. Diese Lösung wurde mit den entsprechenden Amin-Boranen umgesetzt (Darstellung in Anlehnung an Lit. 87).

PhLi/NR₃: Eine Lösung von n-Butyllithium in Hexan wurde schnell zu einer aliquoten Menge von TMEDA in Benzol gegeben. Die Mischung ließ man 60 min. unter Rückfluß kochen. Anschließend wurden die entsprechenden Amin-Borane zugegeben (Lit. 87).

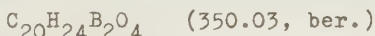
PhSCH₂Li: Zu einer Lösung von aliquoten Mengen DABCO und PhSCH₃ in THF gab man in 10 min. bei 0°C eine äquivalente Menge n-Butyllithium in Hexan. Nach 60 min. Rühren bei RT wurde direkt mit der entsprechenden Boranverbindung umgesetzt (Lit. 78).

MeSCH₂Li: Zu einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan wurde bei 10°C unter Rühren eine aliquote Menge TMEDA gegeben. Nach der Zugabe eines weiteren Äquivalents Me₂S ließ man mindestens 4 h bei RT rühren (Lit. 85). Längere Reaktionszeiten führten nur zur Bildung eines farblosen Niederschlags.

6.4. Versuche zu Kapitel 2

1. Versuch: 1.8-Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)octan (32)

28.1 g (235 mmol) Catecholboran und 11.7 g (106 mmol) 1.7-Octadien wurden zwei Stunden unter Stickstoff und Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 115°C erhitzt. Während des Aufheizens setzte bei etwa 80°C etwa zwei Minuten lang heftiges Schäumen ein. Nach dem Abkühlen wurde die farblose, wachsartige Masse in 40 ml THF gelöst, mit 150 ml Pentan versetzt und bei -25°C kristallisiert. Man erhielt nach dem Trocknen bei 0.1 Torr/RT 31.2 g (97.5 %) blättchenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 86-88°C.



Ber. C 68.63 % H 6.91 %

Gef. C 67.87 % H 6.77 %

Ausgewählte IR-Daten (in KBr)

$\nu(\text{CH-Aromat})$ 3040, 3045 $\text{cm}^{-1}(\text{w})$
 $\nu(\text{C-H, CH}_2)$ 2920, 2850, 2860 $\text{cm}^{-1}(\text{s})$
 $\nu(\text{C=C})$ 1610, 1600 $\text{cm}^{-1}(\text{w})$

Vollständiges Spektrum s. 2.5, Zuordnungen wurden nach Lit. 39 getroffen.

2. Versuch: 1.10-Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)decan (33)

9.82 g (82.7 mmol) Catecholboran und 5.14 g (37.2 mmol) 1.9-Decadien wurden unter Stickstoff und Rühren zwei Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 125°C erhitzt. Während des Aufheizens schäumte der Kolbeninhalt bei 80°C etwa zwei Minuten lang auf. Nach dem Abkühlen wurde die farblose Kristallmasse in 20 ml THF gelöst, mit 50 ml Pentan versetzt und bei -78°C

gefällt. Man erhielt 13.6 g (97 %) farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 66-68°C.

	$C_{22}H_{28}B_2O_4$		(378.09, ber.)
Ber. C	69.89 %	H	7.46 %
Gef. C	69.07 %	H	7.36 %

IR-Daten (in Nujol)

(33) zeigt praktisch gleiches IR-Spektrum wie (32).

3. Versuch: Versuch zur Darstellung von 1.8-Bis(trimethylamin-dihydroboranyl)octan (36) in Ether

Eine Suspension von 3.48 g (9.9 mmol) 1.8-Bis(1.3.2-benzodioxoboryl)octan (32) in 50 ml Et_2O wurde auf 0°C gekühlt. Innerhalb von 120 sec. ließ man 6.3 ml (13.2 mmol) einer 2.1 m $LiAlH_4$ -Lösung in THF, die mit 10 ml Et_2O verdünnt war, zutropfen. Im Reaktionsgefäß bildete sich sofort eine farblose Masse. Nach Zugabe von 20 ml Pentan wurde noch 60 Minuten bei 0°C gerührt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte hauptsächlich Ausgangsverbindung (32) ($\delta^{11}B = 35.5$ ppm), Alkyltrihydroborat (-41.0 ppm) und Alkyldiboran (22 ppm). Auch nach weiterem intensivem Rühren ergab sich keine Änderung. Der Versuch einer heterogenen Reaktion wurde daraufhin abgebrochen.

4. Versuch: 1.10-Bis(trimethylamin-1.3.2-benzodioxaboryl)-dekan, (39)

Zu einer Lösung von 8.2 g (21.6 mmol) (33) in 30 ml THF und 30 ml Et_2O wurden bei RT unter Rühren langsam 5.2 ml (60 mmol) Trimethylamin eingeleitet. Es bildete sich sofort ein voluminöser, farbloser Niederschlag, der noch ein Stunde bei RT gerührt wurde. Nach dem Filtrieren und Waschen mit 30 ml Et_2O

wurde bei RT/0.1 Torr getrocknet. Man erhielt 10.0 g (93 %) eines farblosen Pulvers. (19) zeigte keinen definierten Schmelzpunkt. Ab 160°C war ein Erweichen zu beobachten. Bei 230-235°C trat Zersetzung ein.

	$C_{24}H_{30}B_2O_6N_2$		(496.14, ber.)		
Ber. C	67.76 %	H	9.34 %	N	5.64 %
Gef. C	66.95 %	H	9.33 %	N	5.58 %

Ausgewählte IR-Daten (in KBr)

$\nu(C-H, \text{Aromat})$	3030, 3015 $cm^{-1}(w)$
$\nu(C-H, CH_2)$	2920 (m), 2850 (w) cm^{-1}

Vollständiges Spektrum s. 2.5, Zuordnung nach Lit. 39.

5. Versuch: 1.8-Bis(trimethylamin-1.3.2-benzodioxaboryl)oktan (38)

Nach schneller Zugabe von 1.1 ml (13 mmol) Trimethylamin zu einer Lösung von 1.42 g (3.2 mmol) (32) in 30 ml THF bei 0°C entstand sofort ein fester, farbloser Niederschlag, der mit weiteren 20 ml THF versetzt wurde. Nach dem Abfiltrieren wurde mit 20 ml Et₂O gewaschen und bei 0.1 Torr/RT getrocknet. Man erhielt 1.13 g (74 %) (38), das keinen definierten Schmelzpunkt wie (39) zeigte (vgl. Versuch 4).

	$C_{26}H_{42}B_2N_2O_4$		(468.26, ber.)		
Ber. C	66.69 %	H	9.04 %	N	5.98 %
Gef. C	65.80 %	H	9.06 %	N	5.95 %

IR-Daten in Nujol

(38) zeigt praktisch gleiches IR-Spektrum wie (39).

Das Filtrat, das nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B} = -1.1$ ppm, $J_{\text{BH}} = 95$ Hz) nun das Addukt (36) enthielt, wurde eingeeengt. Gegen Ende war das THF nur noch bei erhöhter Temperatur zu entfernen. Bei $T > 105^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimierten 0.08 g farblose Kristalle. Diese konnten auf Grund der ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Daten als Trimethylamin-boran identifiziert werden. ($\delta^{11}\text{B} = -8.4$ ppm, Quartett, $J_{\text{BH}} = 96$ Hz, C_6D_6). Nach der Sublimation befand sich nur noch wenig Addukt (36) im Rückstand. Der Versuch zeigte, daß ohne die abschließende Sublimation das Addukt (36) dargestellt werden kann.

7. Versuch: Reduktion von 1.8-Bis(1.3.2-benzodioxaboryl) octan (32) mit der stöchiometrischer Menge LiAlH_4

2.99 g (8.5 mmol) (12) wurden in 35 ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. In 60 sec. wurden unter Rühren 5.4 ml (11.4 mmol) einer 2.1 m Lösung von LiAlH_4 in THF zugetropft. Gleich darauf wurden 1.8 ml (20 mmol) Trimethylamin und 1.91 g (20 mmol) Trimethylammoniumhydrochlorid zugegeben. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte die quantitative Bildung von Addukt (38) an. Es wurde wie im Versuch 6 aufgearbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus 10 ml Et_2O und 20 ml Pentan in der Kälte erhielt man 1.20 g (55 %) NMR-spektroskopisch reines (36) von Schmelzpunkt $50-52^\circ\text{C}$. ($\delta^{11}\text{B} = -1.1$ ppm, Triplett, $J_{\text{BH}} = 95$ Hz, C_6D_6).

8. Versuch: Synthese von 1.8-Bis(trimethylamin-dihydroboranyl)oktan (36)

11.16 g (93.2 mmol) Catecholboran und 5.13 g (46.6 mmol) 1.7-Octadien wurden unter Stickstoff und Rühren auf 120°C Ölbadtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Man ließ abkühlen, löste den festen Rückstand in 20 ml THF/100 ml Et_2O und kühl-

te auf 0°C. Nun wurden 19 ml (215 mmol) Trimethylamin einge-
leitet, wobei als farbloser Niederschlag (38) ausfiel. In die
Suspension wurden langsam 46.6 ml (46.6 mmol) einer 1.0 m Lö-
sung von LiAlH_4 in THF getropft. Nach 12 Stunden hatte sich
ein farbloser Niederschlag gebildet. Das Lösungsmittel wurde
nun bei 0.1 Torr/RT abgezogen und der Rückstand einige Tage
mit 200 ml Pentan in einer Umlauffritte eluiert. Die erhal-
tenen farblosen Kristalle wurden abfiltriert, mit 50 ml kal-
tem Pentan gewaschen und bei RT/0.1 Torr getrocknet. Man er-
hielt 9.76 g (91 %) als Rohprodukt NMR-spektroskopisch reines
(36) vom Schmelzpunkt 50-52°C. Da die CHN-Analyse keine sau-
beren Werte lieferte, wurde aus 16 ml Et_2O und 30ml Pentan
bei -78°C umkristallisiert. Man erhielt 7.67 g (72 %) Addukt
(36) vom Schmelzpunkt 51-52°C.

	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2$		(256.09, ber.)		
Ber. C	65.66 %	H	14.96 %	N	10.94 %
Gef. C	65.56 %	H	14.69 %	N	10.90 %

Ausgewählte IR-Daten

$\nu(\text{C-H-Valenz})$	2910, 2850, 2803 cm^{-1} (s)
$\nu(\text{B-H})$	2305, 2295 cm^{-1} (Schulter bei 2360 cm^{-1}) (s)
	2260, 2220 cm^{-1} (m)
$\nu(\text{C-N})$	840 cm^{-1} (s)
$\nu(\text{B-N})$	680 cm^{-1} (w)

Vollständiges Spektrum s. 2.5, Zuordnung Lit. 35,39.

9. Versuch: Synthese von 1.10-Bis(trimethylamin-dihydro-
boranyl)dekan (37) .

11.12 g (92.7 mmol) Catecholboran und 6.4 g (46.4 mmol) 1.9-
Decadien wurden unter Stickstoff und Rühren auf 120°C Ölbad-
temperatur erhitzt. Nach dem Abklingen der kurzen Reaktion

wurde noch 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen erhielt man einen festen, farblosen Rückstand, der in 20 ml THF/100 ml Et₂O gelöst und eine Stunde gerührt wurde. Diese Lösung wurde auf 0°C gekühlt und mit 10 ml (113 mmol) Trimethylamin versetzt. Es bildete sich sofort ein voluminöser, farbloser Niederschlag von (39). Nun wurden bei 0°C 10 Minuten 46.4 ml (46.4 mmol) einer 1.0 m Lösung von LiAlH₄ in THF zuge-
tropft. Nach 2 Stunden Rühren bei RT wurden alle Lösungsmittel im Vakuum bei RT verjagt. Den festen, farblosen Rückstand extrahierte man einige Tage mit 200 ml Pentan in einer Umlauffritte. Die ausgefallene kristalline Masse wurde abgefrittet, mit etwas kaltem Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr/RT getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus 20 ml Et₂O und 30 ml Pentan bei -78°C erhielt man 6.83 g (58 %) (37) als feinkristallines Pulver vom Schmelzpunkt 57-58°C.

	C ₁₆ H ₄₂ B ₂ N ₂		(284.15, ber.)		
Ber. C	67.63 %	H	14.90 %	N	9.86 %
Gef. C	67.97 %	H	14.70 %	N	10.10 %

Ausgewählte IR-Daten

ν(CH-Valenz)	2860 cm ⁻¹ (s), 2920 cm ⁻¹ (s), 2820 cm ⁻¹ (m)
ν(B-H)	2295, 2305 cm ⁻¹ (s), mit Schulter bei 2360 cm ⁻¹ 2260 cm ⁻¹ (s, scharf) 2220 cm ⁻¹ (m, scharf)
ν(C-N)	840 cm ⁻¹ (s, scharf)
ν(B-N)	680 cm ⁻¹ (w)

Vollständiges Spektrum s. 2.5, Zuordnung nach Lit. 35,39.

10. Versuch: Trimethylamin-catecholboran (34)

Bei 0°C wurden unter Rühren 3.5 ml (40 mmol) Trimethylamin zu 3.31 g (27.6 mmol) Catecholboran in 50 ml Et₂O getropft. Es bildete sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag, der noch 1 Stunde bei RT gerührt wurde. Nach dem Filtrieren und Trocknen wurde bei 50-60°C/10⁻³ Torr sublimiert. Man erhielt 4.50 g (92 %) (34), als farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 55-56°C.

	$C_9H_{14}BNO_2$		(179,03, ber.)			
Ber. C	60.38 %	H	7.88 %	N	7.82 %	
Gef. C	59.32 %	H	7.65 %	N	7.74 %	

Ausgewählte IR-Daten (in Nujol)

$\nu(\text{CH-Aromat})$	3040 cm ⁻¹ (m)	
$\nu(\text{CH-CH}_2\text{N})$	2950 cm ⁻¹ (s)	
$\nu(\text{B-H})$	2360 cm ⁻¹ (m, breit)	
$\nu(\text{CH-Valenz, Aromat})$	1600 cm ⁻¹ (m), 1490 cm ⁻¹ (s)	
$\nu(\text{CH-out of plane, Aromat})$	730 cm ⁻¹ (s)	

In KBr tritt Zersetzung zu Catecholboran ($\nu_{\text{BH}} = 2680 \text{ cm}^{-1}$) ein. Zuordnung Lit. 39.

11. Versuch: Triethylamin-catecholboran (35)

3.0 g (30 mmol) Triethylamin wurden bei 0°C unter Rühren zu 3.30 g (27.6 mmol) Catecholboran in 50 ml Et₂O getropft. Es entstand eine leichte Trübung. Nach 1 Stunde Rühren bei RT wurde filtriert und der Ether im Vakuum verjagt. Zurück blieb ein farbloses Öl, das auch nach Pentanzugabe und Kühlen nicht kristallisierte. Erst nach weiterem Evakuieren bei RT/10⁻³ Torr kristallisierte es plötzlich. Die Kristallmasse wurde mit je 25 ml Et₂O und Pentan aufgenommen und in der

Kälte wieder ausgefällt. Es konnten 5.5 g (90 %) einer klebrigen, kristallinen Masse isoliert werden. Auch durch weiteres Umkristallisieren und Trocknen wurden keine trockenen Kristalle erhalten.

	$C_{12}H_{20}BNO_2$		(221.11, ber.)		
Ber. C	65.19 %	H	9.12 %	N	6.33 %
Gef. C	65.84 %	H	8.80 %	N	6.19 %

Ausgewählte IR-Daten (in KBr)

$\nu(B-H)$	2480 cm^{-1}
$\nu(B-H\text{-Catecholboran})$	2680 cm^{-1}
$\nu(C-H\text{-Valenz, N-CH}_2, \text{CH}_3)$	$2940, 2970\text{ cm}^{-1}$
$\nu(C=C\text{-Aromat})$	1600 cm^{-1}
$\nu(C-H\text{-Aromat})$	$3050, 3060\text{ cm}^{-1}$

Es tritt Zersetzung zu Catecholboran und freiem Amin ein.
Zuordnung nach Lit. 39.

12. Versuch: Versuch zur Darstellung von 1.8-Bis(triethylamin-dihydroboranyl)octan

Zur Lösung von 1.82 g (5.2 mmol) (12) in 20 ml THF wurde bei 0°C 1.06 g (10.4 mmol) Triethylamin gegeben und bei RT zwei Stunden gerührt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte nur das Signal von (12) ($\delta^{11}\text{B} = 35.5\text{ ppm}$). Nun wurden bei 0°C 10 ml (10 mmol) einer 1.0 m Lösung von LiAlH_4 in THF zugegeben. Man beobachtet folgendes ^{11}B -NMR-Spektrum:

$\delta^{11}\text{B} [\text{ppm}]$	- 7.3	- 13.5	- 29.2	- 42.8
$^1J_{\text{BH}} [\text{Hz}]$	breit	d, 110	q, 79	quin, 82
Intens.	40%		60%	gering
Zuordnung	-	-	$\text{LiH}_3\text{B(R)BH}_3\text{Li}$	LiBH_4

Das Gemisch wurde nicht weiter aufgearbeitet..

13. Versuch: Versuche zur Hydroborierung mit Trimethylamin-Catecholboran (34)

- a) 0.83 g (4.6 mmol) (34) und 0.35 ml (2.3 mmol) 1.7-Octadien wurden unter Stickstoff und Rühren 30 Minuten bei 125°C gehalten. Es kam zur Gasentwicklung. Dabei entwich kein Amin, da feuchtes Lackmus neutral blieb. Eine Probe in THF zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Dublett bei 9.5 ppm (34) und mit ca. 10 % zwei Singulets bei 13.9 ppm und 12.0 ppm. Nach zwei Tagen Kochen unter Rückfluß in THF änderte sich dieses Verhältnis nur geringfügig.
- b) 0.75 g (4.2 mmol) (34) und 0.32 ml (2.1 mmol) 1.7-Octadien wurden 30 Minuten in wenig Toluol gekocht. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte ein Dublett bei 9.4 ppm (34) und zwei Singulets bei 12.3 und 9.1 ppm. Nach zwei Tagen Kochen unter Rückfluß lag fast nur noch die Verbindung mit $\delta^{11}\text{B} = 9.1$ ppm vor. Die Signalbreite deutet eindeutig auf vierfach koordiniertes Bor hin.
- c) Eine Spatelspitze (34) wurde in einigen ml Toluol 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung zeigte zwei ^{11}B -NMR-Signale bei 11.6 und 9.6 ppm.
- d) Analog zu Versuch 13b) wurde eine Reaktion mit (35) durchgeführt, die zur vollständigen Zersetzung von (35) führte. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte zwei Singulets bei 14.1 und 8.0 ppm.

Eine Zuordnung der in 13 a-d auftretenden ^{11}B -NMR-Signale an Hand von Vergleichsdaten⁴⁰⁾ gelang nicht. Auf eine genaue Untersuchung der Reaktionen wurde verzichtet.

6.5. Versuche zu Kapitel 3

Die vollständigen NMR-Daten zu 7.2. sind in den Tabellen des Kap. 3 aufgeführt.

14. Versuch: Darstellung von N,N-Dimethyl-N'-acetylethylen diamin (42)

6.12 g (69.5 mmol) N,N-Dimethylethylen-diamin wurden in einem offenen Glasgefäß unter Eiskühlung und Rühren mit 7.09 g (69.5 mmol) Essigsäureanhydrid tropfenweise versetzt. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wurden ebenfalls unter Kühlung 60 ml einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid zugegeben. Nach dem Extrahieren des Reaktionsgemisches mit viermal je 25 ml CH_2Cl_2 ließ man die CH_2Cl_2 -Phase 30 Minuten über MgSO_4 trocknen. Nach dem Abdestillieren des Methylenchlorids bei Normaldruck wurden Reste des Lösungsmittels bei RT/0.1 Torr verjagt. Zurück blieben 7.4 g (56.9 mmol, 82 %) einer hellgelben Flüssigkeit, die bei $56-58^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Lit.^{a)} $150-152^\circ\text{C}/15$ Torr⁵⁸⁾) destillierte. Das Produkt wurde an Hand des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums identifiziert und als rein befunden.

15. Versuch: Darstellung von N'-Acetyl-N-boran-N,N-di- methylethylen-diamin (44)

a) mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$

7.4 g (56.9 mmol) (42) wurden in 40 ml $\text{Et}_2\text{O}/10$ ml THF aufgenommen und auf 0°C gekühlt. Dann ließ man unter Rühren 8 ml (57 mmol) einer 7.15 m $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ -Lösung zutropfen. Es bildete sich sofort ein voluminöser, farbloser Niederschlag der nochmals mit 50 ml Et_2O versetzt wurde. Nach dem Abfritten und

a) aus $\text{MeNH-CH}_2\text{-CH}_2\text{NHAc} + \text{CH}_2\text{O/HCO}_2\text{H}$, es lagen keine Ausbeuteangaben vor.

Trocknen bei 0.1 Torr/RT erhielt man 3.51 g (44), das noch stark nach Dimethylsulfid roch. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol/Ether/Pentan wurden 3.27 g (40 %) (44) vom Schmelzpunkt 64-66°C erhalten

	$C_6H_{17}BN_2O$		(144.02, ber.)		
Ber. C	50.39 %	H	11.28 %	N	19.59 %
Gef. C	50.10 %	H	11.20 %	N	19.51 %

Die Isolierung des restlichen Produkts aus der Mutterlauge erwies sich als schwierig, da stets ein klebriges Pulver anfiel und sehr stark nach Dimethylsulfid roch. Die Mutterlauge wurde letztlich verworfen.

b) mit BH_3 -THF

1.20 g (9.23 mmol) (43) wurden mit der minimalen Menge Ether gelöst, mit demselben Volumen Pentan versetzt und auf 0°C gekühlt. Danach ließ man unter Rühren 5.6 ml (9.74 mmol) einer 1.74 m BH_3 -THF-Lösung zutropfen. Nun wurde soviel Pentan zugegeben, bis (44) ausfiel. Nach dem Hydrolysieren von überschüssigem BH_3 -THF mit Methanol wurde zur Trockene eingengt. Durch Umkristallisieren aus THF/Pentan erhielt man 1.10 g (83.3 %) (44) vom Schmelzpunkt 65-66°C. Da Schmelzpunkt und sämtliche NMR-Daten mit (44) aus 15a) übereinstimmten, wurde keine Analyse mehr durchgeführt.

16. Versuch: Darstellung von 1-Acetoxy-2-dimethylaminoethan (42)

14.08 g (138.1 mmol) Essigsäureanhydrid wurden unter Rühren zu 12.30 g (138.1 mmol) Dimethylaminoethanol getropft. Bei zu heftiger Reaktion mußte kurz gekühlt werden. Dann fügte man

so lange gesättigte, wäßrige NaHCO_3 -Lösung zu, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach weiterem 30 min. Rühren wurde der Ansatz dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die wäßrige Phase wurde beim letzten Mal mit NaCl gesättigt. Nach dem Trocknen der Methylenchloridphase über MgSO_4 wurde CH_2Cl_2 bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine 15 cm Vigreuxkolonne bei $29-30^\circ\text{C}/5$ Torr (Lit. Sdp. $44^\circ\text{C}/8$ Torr²³⁾) destilliert, Ausbeute 7.96 g (44 %) (42) (Lit. 45 %²³⁾). Die Reinheit des Produkts wurde an Hand des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums überprüft.

17. Versuch: Darstellung von 1-Acetoxy-N-boran-2-dimethylaminoethan (18)

a) mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$

4.65 g (35.5 mmol) (42) wurden in 50 ml Ether aufgenommen und auf 0°C gekühlt. Nach dem Zutropfen von 5 ml (35.5 mmol) einer 7.15 m $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ -Lösung unter Rühren, ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und noch 1.5 Stunden rühren. Mit einigen ml Methanol wurden noch aktive B-H-Bindungen solvolysiert. Nach dem Verjagen aller Lösungsmittel bei 0.1 Torr wurde der Rückstand über eine 15 cm Vigreuxkolonne destilliert. Ausbeute 3.98 g (77.4 %) (18) vom Siedepunkt $70-71^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BNO}_2$		(145.01, ber.)			
Ber. C	49.70 %	H	11.12 %	N	9.66 %	
Gef. C	51.20 %	H	11.24 %	N	9.77 %	

b) mit $\text{BH}_3\text{-THF}$

5.95 g (45.5 mmol) (42) wurden in 20 ml Ether aufgenommen und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren ließ man 28 ml (48.7 mmol) einer 1.74 m $\text{BH}_3\text{-THF}$ -Lösung zutropfen. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der Ansatz mit 20 ml Methanol versetzt.

Nach dem Abdestillieren aller Lösungsmittel bei Normaldruck erhielt man bei der Destillation des Rückstands über eine 15 cm Vigreuxkolonne 3.35 g (51 %) des Addukts (18) vom Siedepunkt $72-73.5^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$. Die Ausbeute war in diesem Fall gering, weil die Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert wurden, Wegen der hohen Temperatur führte dies zu einer verstärkten Solvolyse durch Methanol. Die Ausbeuten konnten bis auf 90 % gesteigert werden, indem bei der Aufarbeitung auf MeOH verzichtet und sehr sorgfältig destilliert wurde.

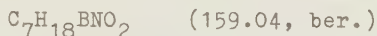
18. Versuch: Darstellung von 2-Acetoxy-1-dimethylamino-propan (46)

8.43 g (81.7 mmol) 1-Dimethylamino-2-hydroxypropan wurden unter Rühren mit 8.44 g (82.7 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt. Nach dem Abkühlen gab man 10 ml Methylenchlorid und 20 ml H_2O zu und anschließend unter Rühren portionsweise 6.95 g (82.8 mmol) NaHCO_3 . Die Neutralisation wurde durch Zugeben einer weiteren Spatelspitze NaHCO_3 überprüft: es erfolgte keine weitere CO_2 -Entwicklung. Nun wurde sechsmal mit je 60 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Man filtrierte vom Na_2SO_4 ab und destillierte das Methylenchlorid bei Normaldruck ab. Der Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum (ca. 11 Torr) bei $41-45^{\circ}\text{C}$ (Lit. $53^{\circ}\text{C}/13\text{ Torr}^{57}$) destilliert. Man erhielt 5.28 g (44.6 %) (46) (Lit. 45 %⁵⁷). Die Reinheit wurde an Hand des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums überprüft.

19. Versuch: Darstellung von 2-Acetoxy-N-boran-1-dimethylaminopropan (47)

Zu 5.28 g (36.4 mmol) (46) in 10 ml Ether wurden unter Rühren bei 0°C 20.9 ml (36.4 mmol) einer 1.74 m BH_3 -THF-Lösung zugegeben. Nach Zugabe von einigen ml Methanol zur Solvolyse noch aktiver B-H Funktionen wurden die Lösungsmittel bei RT/0.1 Torr verjagt. Aus dem Rückstand destillierte bei $86-88^{\circ}\text{C}/10^{-3}$

Torr 4.50 g (78 %) (47). Die Ausbeuten konnten auf 90 % gesteigert werden, indem auf die Zugabe von MeOH verzichtet und sehr sorgfältig destilliert wurde.



Ber.	C	52.87 %	H	11.41 %	N	8.81 %
------	---	---------	---	---------	---	--------

Gef.	C	54.26 %	H	11.54 %	N	8.95 %
------	---	---------	---	---------	---	--------

20. Versuch: Darstellung von Bernsteinsäure-bis(β -dimethylaminoethyl)ester (49)

Die Darstellung von (49) folgte einer Literaturvorschrift⁵²). Erhalten wurde (23) in einer Ausbeute von 67 %, Sdp. $85^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. (Lit. 97.5 %^a), Sdp. $130^\circ\text{C}/0.2$ Torr)

21. Versuch: Darstellung von Bernsteinsäure-bis(N-boran- β -dimethylaminoethyl)ester (50)

34.7 ml (59 mmol) einer 1.70 m BH_3 -THF-Lösung wurden bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von 7.70 g (29.5 mmol) (49) in 50 ml Ether getropft. Es bildete sich sofort ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag. Nach der Solvolyse mit 5 ml Methanol wurde filtriert, mit Ether gewaschen und bei 10^{-3} Torr getrocknet. Nach dem Aufarbeiten der Mutterlauge erhielt man weiteres (50), das aus Methanol/ H_2O umkristallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 7.12 g (84 %), Schmelzpunkt $73-75^\circ\text{C}$.



Ber.	C	50.05 %	H	10.50 %	N	9.73 %
------	---	---------	---	---------	---	--------

Gef.	C	49.48 %	H	10.66 %	N	10.11 %
------	---	---------	---	---------	---	---------

a) Die angegebenen 97.5 % stimmen nicht mit den angegebenen Grammengen überein.

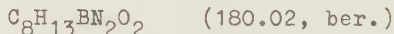
22. Versuch: Darstellung von N,N-Dimethyl-3-hydroxypyridylcarbamat (54)

(54) wurde nach einer Kombination zweier Literaturvorschriften^{51,53} dargestellt.

In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden 12.83 g (135 mmol) 3-Hydroxypyridin, 13.43 g (133 mmol) Triethylamin und 100 ml Xylol zum Rückfluß erhitzt. Dann ließ man in 10 Minuten eine Lösung von 14.55 g (135 mmol) N,N-Dimethylcarbamoylchlorid in 40 ml Xylol zutropfen. Sofort bildete sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid. Nach vierstündigem Kochen wurde vom ausgefallenen Hydrochlorid abfiltriert, mit Xylol gewaschen und dieses im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 10^{-3} Torr destilliert und ergab bei 78-81°C 17.18 g (76.5 %) (23). Die Reinheit wurde an Hand des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums überprüft.

23. Versuch: Darstellung von N'-Boran-N,N-dimethyl-3-hydroxypyridylcarbamat (55)

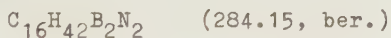
Zu 8.03 g (48.3 mmol) (54) in 40 ml Ether wurden bei 0°C unter Rühren 28.4 ml (48.3 mmol) einer 1.70 m BH_3 -THF Lösung getropft. Ein sofort auftretender, flockiger Niederschlag verschwand bei der Zugabe von 5 ml Methanol. Aus der klaren Lösung kristallisierte nach einigen Minuten (55) aus, das nach dem Waschen mit kaltem Ether und Trocknen bei 0.1 Torr einen Schmelzpunkt von 97-99°C zeigt. Ausbeute: 7.30 g (84 %).



Ber. C	53.38 %	H	7.28 %	N	15.56 %
Gef. C	53.77 %	H	7.47 %	N	15.66 %

24. Versuch: Darstellung des BH_3 -Addukts von N,N'-Bis-boran-1.12-dimethylaminododekan (52)

Zu einer Lösung von 8.50 g (33.1 mmol) 1.12-Dimethylaminododekan (52) in 50 ml n-Pentan wurden bei 0°C unter Rühren 40 ml (69.6 mmol) einer 1.74 m BH_3 -THF Lösung zugegeben. Es fiel sofort das Addukt (53) aus. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 8.20 g (87 %) (53) vom Schmelzpunkt $89-90^\circ\text{C}$.



Ber. C	67.63 %	H	14.80 %	N	9.86 %
Gef. C	64.38 %	H	14.75 %	N	10.03 %

7.3. Versuche zu Kapitel 4 und 5

25. Versuch: Reaktion von Trimethylamin-iodboran mit n-Butyllithium

- a) Zu einer Lösung von 3.18 g (16 mmol) Trimethylamin-iodboran in 25 ml THF wurden innerhalb 15 Minuten bei 0°C 10 ml (16 mmol) einer 1.6 m Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan getropft. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte danach ein Quartett bei -7.8 ppm (Me_3NBH_2 , 90 %) und ein scharfes Singulett bei +2.8 ppm (10 %).
- b) Zu 11.5 ml (11.5 mmol) einer 1.0 m Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan wurde bei -78°C eine Lösung von 1.98 g (11.5 mmol) Trimethylaminiodboran in 25 ml THF getropft. Sofort bildete sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag, der mit steigender THF-Zugabe wieder in Lösung ging. Dann ließ man den Ansatz auf RT erwärmen. Der Reaktionslösung wurden zwei Proben für die Aufnahme des ^{11}B -NMR-Spektrums entnommen, eine sofort nach Wegnahme des Kältebads, eine bei RT. (Auswertung s. Kap. 4.2.1.1)

26. Versuch: Reaktion von Trimethylamin-iodboran mit Phenylthiomethylolithium

30 mmol einer frisch dargestellten Lösung von Phenylthiomethylolithium-DABCO-Komplex in 60 ml THF Hexan wurden bei -78°C zu einer Lösung von 5.96 g (30 mmol) Trimethylamin-iodboran in 60 ml THF getropft. Nach 20 min. Rühren bei RT wurde eine Probe entnommen, deren ^{11}B -NMR-Spektrum das Vorliegen von nicht abgereagierten Trimethylamin-iodboran zeigte. Nach einer weiteren Stunde bei RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mehrere ^{11}B -NMR-Signale. (Auswertung s. Kap. 4.2.1.2)

27. Versuch: Reaktion von n-Butyllithium mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$

Die Versuche 27a-c wurden ^{11}B -NMR-spektroskopisch ausgewertet (s. Kap. 4.2.2.2.1)

- a) Zu 1 ml (7.15 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ gab man bei RT 7.15 ml (7.15 mmol) n-Butyllithium in n-Hexan. Unter Erwärmen bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag, der mit wenig THF in Lösung gebracht wurde. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhielt drei ^{11}B -NMR-Signale.

$\delta^{11}\text{B} = -17.6 \text{ ppm, s,}$	9 %,	n-Bu ₄ BLi
-29.2 ppm, q,	41 %,	$^1J_{\text{BH}} = 75 \text{ Hz, n-BuBH}_3\text{Li}$
-42.1 ppm, quin,	50 %,	$^1J_{\text{BH}} = 82 \text{ Hz, LiBH}_4$

- b) 1.4 ml (10 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ wurden bei -10°C unter Rühren langsam zu 20 ml (10 mmol) n-Butyllithium in n-Hexan gegeben. Nach ein paar Minuten bildete sich ein farbloser Niederschlag. Der Ansatz wurde bis zur Trockne eingengt, mit wenig THF wieder gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhielt drei ^{11}B -NMR-Signale.

$\delta^{11}\text{B} = -17.6 \text{ ppm, s,}$	3 %,	n-Bu ₄ BLi
-29.2 ppm, q,	77 %,	$^1J_{\text{BH}} = 75 \text{ Hz, n-BuBH}_3\text{Li}$
-41.9 ppm, quin,	20 %,	$^1J_{\text{BH}} = 82 \text{ Hz, LiBH}_4$

- c) Die Reaktion wurde mit den in 27b angegebenen Mengen durchgeführt, nur waren $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ und n-Butyllithium mit jeweils 10 ml THF verdünnt. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Man erhielt vier ^{11}B -NMR-Signale:

$\delta^{11}\text{B} = -30.8 \text{ ppm, q,}$	27 %,	$^1\text{J}_{\text{BH}} = 78 \text{ Hz,}$	$\text{MeSCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$
-22.7 ppm, t,	11 %,	$^1\text{J}_{\text{BH}} = 78 \text{ Hz,}$	$(\text{MeSCH}_2)_2\text{BH}_2\text{Li}$
-16.6 ppm, s,	7 %,		$(\text{MeSCH}_2)_4\text{BLi}$
-41.6 ppm, quin,	55%,	$^1\text{J}_{\text{BH}} = 82 \text{ Hz,}$	LiBH_4

28. Versuch: Versuche zur Darstellung von Lithium-n-butyl-trihydridoborat (86)

- a) 100 ml (80.5 mmol) n-Butyllithium in n-Hexan wurden bei -20°C in 60 min. mit 11.2 ml (80.5 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ versetzt. Der Ansatz wurde dann bis zur Trockne eingeeengt (0.1 Torr/RT). Das ^{11}B -NMR-Spektrum einer Probe - in THF gelöst - zeigte die Bildung von 68 % Lithium-n-butyltrihydridoborat ($\delta^{11}\text{B} = -29.2 \text{ ppm, q}$), 29 % Lithiumboranat ($\delta^{11}\text{B} = -41.8 \text{ ppm, quin}$) und 3 % Lithiumtetra-n-butylborat ($\delta^{11}\text{B} = -17.6 \text{ ppm, s}$). Der Rückstand wurde in 50 ml n-Hexan suspendiert und mit THF gerade in Lösung gebracht. Es gelang jedoch nicht, hieraus (86) zu kristallisieren. Beim erneuten Abziehen der Lösungsmittel blieb ein öliges Rückstand. Dessen ^1H -NMR-Spektrum ergab das Vorliegen eines 1:1-Komplexes mit THF, der aber noch stark mit LiBH_4 verunreinigt war. Um dieses abzutrennen wurde der ölige Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und mit Pentan versetzt. Es bildete sich ein feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert wurde. Er bestand hauptsächlich aus LiBH_4 . Die Lösung zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Anreicherung von (86) auf 91 % an, der Rest war LiBH_4 . Auch ein Kristallisieren von reinem (86) gelang nicht.
- b) 100 ml (80 mmol) n-Butyllithium in n-Hexan wurden bei -20°C in 4 h mit 11.25 ml (80.5 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ versetzt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension über Nacht bei RT gerührt. Der farblose Rückstand wurde abgefrittet und kurz getrocknet (0.1 Torr/RT). Eine Probe - in THF gelöst - zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum 87 % (86) und 13 % LiBH_4 an. Der Rückstand wurde mit n-Pentan und CH_2Cl_2 versetzt. Es bildeten

sich zwei Phasen. Die schwerere Methylenchloridphase war klar, während in der Pentanphase der Rückstand suspendiert blieb. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der CH_2Cl_2 -Phase zeigte neben (86) einige Signale die von Reaktionen mit CH_2Cl_2 herrühren. $\delta(^{11}\text{B}) = -28.7$, q (86), -40.9 , quin (LiBH_4), -18.6 , s (Bu_4B^-) $+1.1$, t ($\text{nBuBH}_2\text{-SMe}_2$). Im Rückstand befanden sich nur 85 % (86) und 15 % LiBH_4 . Von einem weiteren Umkristallisieren wurde abgesehen, da die vollständige Abtrennung von LiBH_4 kaum gelingen dürfte und alle spektroskopischen Daten erhalten werden konnten.

29. Versuch: Versuche zur Darstellung von Lithiumisopropyltrihydridoborat (96)

- a) Zu 10 ml (11.2 mmol) i-Propyllithium in n-Hexan wurden bei 0°C 1.6 ml (11.2 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ getropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach dem Abfritten mit Hexan gewaschen und bei 10^{-3} Torr/RT getrocknet wurde. Man erhielt 0.08 g (33 %) LiBH_4 , das durch sein ^{11}B -NMR-Spektrum identifiziert wurde. Diese Menge deckt sich mit dem aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum des Ansatzes erhaltenen Wert (30 %, s. Kap. 5). In Lösung bleiben (96) und diverse iso-Propylborane.
- b) Zu 40 ml (11.2 mmol) i-Propyllithium in n-Hexan wurden bei -78°C 1.6 ml (11.2 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ getropft. Unter starkem Rühren ließ man im Kältebad auf RT erwärmen. Bei -68°C bildete sich ein farbloser Niederschlag, der mit steigender Temperatur weitgehend wieder in Lösung ging. Das Unlösliche wurde abgefrittet, mit Hexan gewaschen und bei 10^{-3} Torr/RT getrocknet. Man erhielt 0.06 g (25 %) LiBH_4 . Auch diesmal stimmt die Menge mit der gut überein, die aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF bestimmt wurde (24 %). Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeengt und mit 10 ml n-Hexan aufgenommen. Das Unlösliche wurde abgefrittet, mit 5 ml Hexan gewaschen und bei 10^{-3} Torr/RT getrocknet. Man

erhielt 0.36 g (50 %) (96), das jedoch noch ca. 5 % LiBH_4 enthielt. Das Filtrat bestand aus hauptsächlich (96) und $\text{i-PropBH}_2\text{-SMe}_2$.

- c) Nach 29b wurde unreines (96) dargestellt. Der leicht klebrige Rückstand ging in Pentan und wenig THF in Lösung und kristallisierte in der Kälte. Die ölige Kristallmasse wurde abgefrittet und getrocknet. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum bestand sie zu 97 % aus (96) und zu 3 % aus LiBH_4 . Doch das ^1H -NMR-Spektrum zeigte wieder einen nichtstöchiometrischen THF-Gehalt an. Daraufhin wurde der gesamte Rückstand in ca. 80 ml Toluol/80 ml Hexan suspendiert und einige Tage bei RT gerührt. Vom Rückstand wurde abfiltriert. Die Lösung wurde bis auf einige ml eingeeengt und mit Pentan versetzt. In der Kälte kristallisierte (96) aus. Es wurde abgefrittet und bei ca. 40°C 10^{-3} Torr getrocknet. Man erhielt 0.21 g (29.4 %) (96). Die Kristalle erweichen bei $78\text{--}85^\circ\text{C}$ unter Gasentwicklung. Es bildet sich eine glasige Masse, die nicht mehr schmilzt.



Ber. C 56.42 % H 15.78 % B 16.93 % Li 10.87 %

Gef. C 55.66 % H 13.72 % B 16.9 % Li 11.0 %

IR-Spektrum (Nujol, Host.kompensiert)

$\nu_{\text{BH}} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ s, breit

$\nu_{\text{CH}} = 2850, 2880, 2930 \text{ cm}^{-1}$, s

Fingerprintgebiet 1450 cm^{-1} , Rest ist schlecht aufgelöst

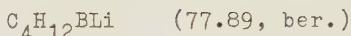
30. Versuch: Versuche zur Darstellung von Lithium-tert.-butyltrihydridoborat (92)

- a) Zu 1.0 ml (7.5 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ wurden bei -40°C zu 10 ml (7.5 mmol) tert.-Butyllithium in n-Pentan getropft. Beim Erwärmen der Reaktionslösung bildete sich bei -30°C ein

öliger Niederschlag, der beim Rühren und Erwärmen auf RT kristallisierte. Nach dem Abfritten und Trocknen erhielt man 0.13 g (80 %) LiBH_4 . Die Reaktionslösung wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch ausgewertet (s. Kap. 5).

- b) 1.0 ml (7.5 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ wurden bei -10°C mit 10 ml (7.5 mmol) tert.-Butyllithium in n-Pentan versetzt. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag von LiBH_4 . Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte ein Gemisch von 92 und verschiedenen Boranen. (genaue Auswertung s. Kap. 5, Tab. 26)
- c) 10 ml (8.0 mmol) tert.-Butyllithium wurden innerhalb 4 h bei -78°C mit 1.1 ml (8.0 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ versetzt. Nach dem Erwärmen auf RT wurde die Reaktionslösung ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. (s. Kap. 5, Tab. 26)
- d) 20 ml (16.1 mmol) tert.-Butyllithium in n-Pentan wurden bei RT langsam mit 2.25 ml (16.1 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ versetzt. Unter Erwärmen bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte hauptsächlich die Bildung von (92) ($^{11}\text{B} = -20.1 \text{ ppm}$, $^1\text{J}_{\text{BH}} \neq 73 \text{ Hz}$) sowie der Borane, die auch in 30b beobachtet wurden. Nach Auflösen des Rückstands in THF lagen gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum ca. 60 % (92), 35 % LiBH_4 und 5 % Boranspezies vor.
- e) 100 ml (80.5 mmol) tert.-Butyllithium wurden innerhalb 2.5 h bei -78°C mit 11.25 ml (80.5 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ versetzt. Die Reaktionsmischung ließ man im Kältebad langsam auf RT erwärmen. Das entstandene LiBH_4 wurde abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 0.27 g (16 %). Das Filtrat brachte man durch Einengen und anschließendes Kühlen zur Kristallisation. Der Rückstand wurde abfiltriert, kurz mit möglichst kaltem Pentan gewaschen und bei 10^{-3} Torr/ 50°C getrocknet. Ausbeute: 3.52 g (56 %) analysenreines (92) vom Schmelzpunkt $207\text{--}212^\circ\text{C}$ (Zersetzung bis 250°C , kristalliner

Rückstand).



Ber. C 61.68 % H 15.53 % B 13.88 %

Gef. C 58.85 % H 14.18 % B 13.9 %

IR-Spektrum (Nujol, Host.kompensiert)

$\nu_{\text{BH}} = 2150, 2220 \text{ cm}^{-1}, \text{s}$

$\nu_{\text{CH}} = 2840, 2880, 2920 \text{ cm}^{-1}, \text{s}$

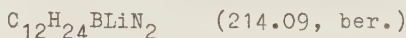
Fingerprintgebiet: $1450, 1465, 1475 \text{ cm}^{-1}, \text{m}$

$1350, 1150, 715 \text{ cm}^{-1}, \text{m}$

$940, 630, 610 \text{ cm}^{-1}, \text{w}$

31. Versuch: Darstellung von Lithium-phenyltrihydrido-
borat (106)

16.0 mmol n-Butyllithium-TMEDA-Komplex in 10 ml n-Hexan wurden mit 10 ml Benzol versetzt und 30 min. bei 80°C gehalten. Bei dieser Temperatur wurden 1.17 g (16 mmol) Me_3NBH_3 zugegeben und 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach 3 Tagen bei RT war eine farblose Kristallmasse ausgefallen. Diese wurde abfiltriert mit Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr/RT getrocknet. Man erhielt 1.20 g (35 %) des TMEDA-Komplexes von (106) vom Schmelzpunkt 120°C (Zers.).



Ber. C 67.32 % H 11.30 % N 13.08 % B 5.05 %

Gef. C 66.03 % H 9.73 % N 12.28 % B 5.0 %

IR-Spektrum (Nujol, Host.kompensiert)

$\nu_{\text{BH}} = 2180, 2220 \text{ cm}^{-1}, \text{s} \quad (2250 \text{ cm}^{-1}, \text{sh})$

$\nu_{\text{CH}} = 3055, 2990, 2960 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{s})$

$2870, 2830, 2785 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{s})$

Fingerprintgebiet s. Abbildung 38

32. Versuch: Reaktion von iso-Propyllithium mit Trimethylamin-boran

10 ml (11.2 mmol) iso-Propyllithium wurden mit 0.80 g (11.2 mmol) Trimethylamin-boran in 15 ml Toluol 16 h unter Rückfluß gekocht. Von der klaren Lösung wurde das ^{11}B -NMR-Spektrum untersucht. (s. Abb. 28)

$\delta^{11}\text{B}$	=	-7.8 ppm, m,	Me_3NBH_3 u.a. Amin-borane, breit
		-23.1 ppm, q,	i-PropBH ₃ Li
		-26.2 ppm, q,	PhCH ₂ BH ₃ Li
		-32.1 ppm, q,	Me ₂ NCH ₂ BH ₃ Li
		-40.8 ppm, quin,	LiBH ₄

33. Versuch: Reaktion von tert.-Butyllithium mit Trimethylamin-boran

0.57 g (7.9 mmol) Trimethylamin-boran und 5.0 ml (5.0 mmol) tert.-Butyllithium wurden in 10 ml Toluol bei RT zusammengegeben und 140 min. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde im ^{11}B -NMR-Spektrum verfolgt. (Auswertung s. Kap. 4.2.2.2.2)

34. Versuch: Reaktion von n-Butyllithium mit 1.10-Bis(trimethylamin-dihydroboranyl)dekan (37)

0.56 g (1.8 mmol) (37) und 2.4 ml (3.6 mmol) n-Butyllithium in Hexan wurden in 10 ml Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte eine Tetraalkylboratspezies ($\delta^{11}\text{B}$ = -18.5 ppm, s) und einer Alkyltrihydridoboratspezies ($\delta^{11}\text{B}$ = -27.8 ppm, q) an neben nicht umgesetztem (37). In THF als Lösungsmittel erfolgte keine Reaktion.

35. Versuch: Reaktionen von Dimethylsulfid-boran mit n-Butyllithium-DABCO-Komplex

- a) Eine frisch bereitete Lösung von 10 mmol n-Butyllithium-DABCO-Komplex in 25 ml n-Hexan und 20 ml Et₂O wird bei -78°C mit 2.2 ml (10 mmol) BH₃-SMe₂ versetzt. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Man ließ auf RT Erwärmen und untersuchte die überstehende Lösung im ¹¹B-NMR-Spektrum.

$$\begin{aligned} \delta^{11}\text{B} &= -10.8 \text{ ppm, q, } 70 \%, \text{ DABCO-BH}_3 \\ &\quad -16.4 \text{ ppm, q, } 30 \%, \text{ R}_2\text{N-BH}_3\text{Li} \end{aligned}$$

In einem weiteren Versuch unter gleichen Bedingungen aber bei -10°C wurden folgende ¹¹B-NMR-Werte gemessen.

$$\begin{aligned} \delta^{11}\text{B} &= -10.7 \text{ ppm, q, } 80 \%, \text{ DABCO-BH}_3 \\ &\quad -16.4 \text{ ppm, q, } 15 \%, \text{ R}_2\text{N-BH}_3\text{Li} \\ &\quad -29.1 \text{ ppm, q, } 5 \%, \text{ n-Bu-BH}_3\text{Li} \end{aligned}$$

Bei Zugabe von THF nahm die Intensität des Signals bei -10.7 ppm stark zu. Da sonst keine Änderungen eintraten, besteht der Niederschlag aus dem DABCO-BH₃-Addukt. Die Zugabe von einem weiteren Äquivalent BH₃-SMe₂ zu obigen Reaktionslösungen führte ebenfalls zu keinen Änderungen im ¹¹B-NMR-Spektrum. Da alles H₃B-SMe₂ abreagierte, folgt, daß quantitativ DABCO-2BH₃-Addukt entstand.

- b) 4.2 ml (30 mmol) BH₃-SMe₂ wurden bei 0°C mit 10 mmol n-Butyllithium-DABCO-Komplex in 10 ml Hexan und 10 ml Et₂O versetzt. An Hand des ¹¹B-NMR-Spektrums konnte nur die Bildung von LiBH₄, DABCO-Boran-Addukten und etwas R₄BLi festgestellt werden.

36. Versuch: Reaktion von Dimethylsulfid-boran mit n-Butyllithium-TMEDA-Komplex

- a) 10 mmol n-Butyllithium-TMEDA-Komplex in 6.6 ml n-Hexan wurden bei 0°C mit 2.2 ml (10 mmol) $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ versetzt. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Zur Aufnahme des ^{11}B -NMR-Spektrums wurde mit THF versetzt.

$$\begin{array}{lcl} \delta^{11}\text{B} = & -9.1/10.0 \text{ ppm, q, TMEDA-BH}_3/\text{TMEDA-2BH}_3 & \text{ca. 90 \%} \\ & -29.0 \text{ ppm, q, n-ButBH}_3\text{Li} & \\ & -30.9 \text{ ppm, q, CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_3\text{Li} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{ca. 10 \%} \\ & -41.4 \text{ ppm, quin, LiBH}_4 & \end{array}$$

Die folgenden Reaktionen wurden im 5 mmol-Maßstab analog 36a durchgeführt. Die Stöchiometrie ergibt sich aus der jeweiligen Reaktionsgleichung in 36b-f. Alle Ansätze wurden nach THF-Zusatz ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht.

- b) $\text{n-Buli}/2\text{TMEDA} + \text{BH}_3\text{-SMe}_2$ bei 0°C
Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte nur ein Signal bei -9.0 ppm, q. Dies entspricht dem Monoaddukt TMEDA-BH_3 .
- c) $\text{n-Buli}/\text{TMEDA} + \text{BH}_3\text{-SMe}_2$ bei -50°C in Et_2O
Es entsteht ein Gemisch von TMEDA-BH_3 ($\delta^{11}\text{B} = -9.0 \text{ ppm, q}$) und TMEDA-2BH_3 ($\delta^{11}\text{B} = -10.0 \text{ ppm, q}$).
- d) $\text{n-Buli}/\text{TMEDA} + 3\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ bei -50°C, mit Hexan verdünnt

$$\begin{array}{lcl} \delta^{11}\text{B} = & -10.0 \text{ ppm, q, TMEDA-2BH}_3 & \\ & -31.0 \text{ ppm, q, CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_3\text{Li} & \\ & -41.6 \text{ ppm, q, LiBH}_4 & \\ & -2.5 \text{ ppm, breit} & \end{array}$$

Das Signal bei -2.5 ppm könnte einem TMEDA-Alkylboran-Addukt zugeordnet werden.

- e) n-Buli/TMEDA + $2\text{BH}_3\text{-SMe}_2$, bei -10°C , mit n-Hexan verdünnt. Der Rückstand wurde abfiltriert und als TMEDA- 2BH_3 identifiziert. Zum Filtrat wurde nochmals ein Äquivalent $\text{Me}_2\text{S-BH}_3$ gegeben. Die Reaktionslösung zeigte danach nur das ^{11}B -Signal von $\text{Me}_2\text{S-BH}_3$. Es lag also keine Organyllithiumverbindung mehr vor.
- f) n-Buli/TMEDA + $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$, Ansatz unter Rückfluß gekocht. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum entsteht die gleiche Produktpalette wie in 36a. Nach 15 min. Erhitzen war keine Änderung eingetreten. Nun wurde Toluol hinzugegeben und weiter erhitzt (2,5 h). Es bildeten sich 50 % LiBH_4 , 40 % nBuBH_3Li und 10 % $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$.

37. Versuch: Reaktionen von Trimethylamin-boran mit n-Butyllithium

- a) 10 mmol n-Butyllithium in 16.6 ml n-Hexan und 0.73 g (10 mmol) Trimethylamin-boran wurden in 10 ml Toluol 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Von der leicht getrübbten Lösung wurde nach 30 min. und 2 Tagen das ^{11}B -NMR-Spektrum untersucht:

$\delta^{11}\text{B}[\text{ppm}]$	30 min.	2 d	
-7.8, q	7 %	./.	Me_3NBH_3
-26.2, q	3 %	6 %	$\text{PhCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$
-28.1, q	80 %	64 %	$\text{n-BuBH}_3\text{Li}$
-32.0, q	5 %	15 %	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$
-40.3, quin	5 %	15 %	LiBH_4

Das Reaktionsgemisch wurde mit 0.78 g (8.0 mmol) Me_3NHCl versetzt. Es kam zu einer deutlichen Wasserstoffentwicklung. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte nach Abklingen der Gasentwicklung drei Signale:

$\delta^{11}\text{B}$	= -1.7 ppm, t,	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{Bu}^n$
	-6.5 ppm, t,	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$
	-7.7 ppm, q,	Me_3NBH_3

- b) 5.0 mmol n-Butyllithium in 3.3 ml n-Hexan und 10.0 mmol (0.72 g) Trimethylamin-boran wurden in 10 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion wurde im ^{11}B -NMR-Spektrum verfolgt (geschätzte %-Werte).

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	2 h	12 h	2 d	5 d
-1.7, t	0 %	20 %	37 %	70 %
-8.1, q	50 %	40 %	43 %	25 %
-27.7, q	40 %	30 %	10 %	0 %
-32.1, q	7 %	6 %	7 %	4 %
-40.5, quin	3 %	4 %	3 %	1 %

38. Versuch: Reaktionen von Trimethylamin-boran mit Methylthiomethylithium-TMEDA-Komplex

- a) Zu 15 mmol Methylthiomethylithium-TMEDA-Komplex in 10 ml n-Hexan gab man 0.88 g (12 mmol) Trimethylamin-boran in 5 ml Benzol. Die Lösung färbte sich grün und wurde mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Wertetabelle zu Abb. 6

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	15 min	30 min	60 min	120 min	210 min	
-7.3	90 %	80 %	68 %	50 %	30 %	Me_3NBH_3
-17.7	2 %	4 %	3 %	3 %	2 %	R_4BLi
-29.8	5 %	10 %	21 %	37 %	48 %	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$
-32.9	3 %	5 %	7 %	8 %	13 %	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$
-40.5	./.	1 %	1 %	2 %	7 %	LiBH_4

- b) 6.2 mmol Methylthiomethylolithium-TMEDA-Komplex in 20 ml n-Hexan wurden bis zum Rückfluß erhitzt und in 5 min. mit einer Lösung von 0.45 g (6.2 mmol) Me_3NBH_3 in 10 ml Toluol versetzt. Die erste ^{11}B -NMR-Probe, gleich nach dem Zutropfen der Toluollösung entnommen, zeigte nur nicht umgesetztes Me_3NBH_3 , TMEDA- BH_3 -Addukt und eine Spur (83). Weiteres 8 stdg. Erhitzen führte zur Bildung von LiBH_4 .

39. Versuch: Reaktionen von Triethylamin-boran mit Methylthiomethylolithium-TMEDA-Komplex

- a) 12.2 mmol Methylthiomethylolithium-TMEDA-Komplex in 20 ml n-Hexan wurden mit 1.5 ml (10.2 mmol) Et_3NBH_3 unter Rückfluß gekocht. Nach 8 h Kochen unter Rückfluß beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum - neben TMEDA- BH_3 - (83) und LiBH_4 im Verhältnis 3:1. Der Reaktionsrückstand bestand aus TMEDA- BH_3 und Tetraalkylborat. Diese Reaktion liefert zwar (83) frei von den anderen Trihydridboraten (87) und (89), doch bleibt die Ausbeute an (83) sehr gering, da TMEDA- BH_3 sehr schlecht Hexanlöslich ist und relativ viel LiBH_4 entsteht.

- b) 7.1 mmol $\text{LiCH}_2\text{SCH}_3$ /TMEDA-Komplex in 6.5 ml n-Hexan wurden mit 0.63 ml (4.3 mmol) Et_3NBH_3 und 8 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt.

$\delta^{11}\text{B}$ ppm	30 min	150 min	Zuordnung
-3.9	5 %	1 %	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$
-8.7	28 %	1 %	TMEDA- BH_3
-12.7	7 %	1 %	Et_3NBH_3
-17.4	6 %	1 %	R_4BLi
-27.0	6 %	14 %	$\text{PhCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$ (89)
-30.5	34 %	55 %	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$ (83)
-33.2	1 %	1 %	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$ (87)
-40.7	13 %	28 %	LiBH_4

Weiteres Rückflußkochen bringt kaum mehr eine Erhöhung der Ausbeute an (83), sondern führt zur vermehrten Bildung von LiBH_4 .

40. Versuch: Versuch zur Isolierung von Trimethylamin-methylthiomethylboran (92)

Zu einer Lösung von 0.24 mol Methylthiomethylolithium-TMEDA-Komplex in 149 ml n-Hexan gab man eine Lösung von 16.0 g (0.22 mol) Trimethylamin-boran in 180 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wurde sofort unter Rühren erhitzt und bei 110°C Ölbadtemperatur gehalten. Es kam zu einer intensiven Orangefärbung und Gasentwicklung (Me_3N und n-Butan). Der Reaktionsablauf wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch aufgezeichnet.

Wertetabelle zu Abb. 5

$\delta^{11}\text{B}[\text{ppm}]$	1 h	2 h	3 h	16 h	Verbindung
-7.6	35 %	25 %	18 %	5 %	Me_3NBH_3
-26.8	7 %	6 %	8 %	11 %	$\text{PhCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$
-30.5	50 %	60 %	65 %	70 %	$\text{MeSCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$
-33.1	3 %	2 %	2 %	2 %	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{BH}_3\text{Li}$
-40.6	5 %	7 %	9 %	12 %	LiBH_4

Nach dem Abkühlen wurden 50 ml der nur leicht trüben Reaktionslösung entnommen und eingeengt. Es gelang nicht, (83) oder den TMEDA-Komplex von (83) zu kristallisieren.

Der andere Teil der Lösung wurde mit 18.4 g (0.19 mol) Me_3NHCl bei RT portionsweise versetzt. Man ließ bis zum Ende der H_2 -Entwicklung rühren. Zur Kontrolle vollständiger Umsetzung wurde das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung verwendet. Nach Reaktionsende waren die ^{11}B -Signale der entsprechenden Aminaddukte zu erkennen.

$\delta^{11}\text{B}$	= -1.5 ppm	$\text{PhCH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$	} 85 %
	-3.9 ppm	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$	
	-7.6 ppm	H_3BNMe_3	15 %

Das Integrationsverhältnis entspricht dem der Hydridoborat-Stufen.

Der Rückstand der Lösung wurde abgefrittet, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhielt 8.72 g eines H_2O -löslichen Pulvers, welches im ^1H -NMR-Spektrum und ^{11}B -NMR-Spektrum keine Signale ergab. Unter der Annahme, daß es sich um reines Lithiumchlorid, das nach der Reaktionsgleichung stöchiometrisch entsteht, sind davon 0.20 mol entstanden (theor. 0.19 mol).

Die klare, äußerst unangenehm riechende Lösung wurde mehrmals mit insgesamt 500 ml H_2O ausgeschüttelt. Beim Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 kam es sofort zu einer merklichen Wasserstoffentwicklung, so daß MgSO_4 rasch abfiltriert werden mußte. Das Waschwasser zeigte folgende ^{11}B -Signale.

$\delta^{11}\text{B}$	= +2.5 ppm, s,	
	-4.7 ppm, t,	$^1J_{\text{BH}} = 94 \text{ Hz}$
	-9.5 ppm, q,	$^1J_{\text{BH}} = 94 \text{ Hz}$

Bei dem Signal bei -4.7 ppm handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Trimethylamin-dimethylaminomethylboran, welches als gut wasserlöslich unter Ausbildung alkalischer Lösungen beschrieben ist⁶¹⁾. Das Signal bei -9.5 ppm kann nur einem Amin- BH_3 -Addukt zugeordnet werden. Es bleibt eigentlich nur das TMEDA- BH_3 -Addukt, wobei aber seine H_2O -Löslichkeit überrascht. Das Signal bei 2.5 ppm konnte nicht sicher zugeordnet werden, es dürfte sich aber um eine R-B(OH)_3^- -Spezies handeln⁹⁵⁾.

100 ml der organischen Phase wurden bei RT fraktioniert destilliert.

1. Destillat $23^\circ\text{C}/120 \text{ Torr}$ n-Hexan, enthält kein Bor
2. Destillat $23^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ Toluol, enthält Me_3NBH_3

Vor der weiteren Destillation wurde der ölige Rückstand untersucht. Nach dem ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektrum lagen nahezu nur Me_3NBH_3 und $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ vor. Freies TMEDA lag fast nicht mehr vor, woraus folgt, daß es beim Ausschütteln mit H_2O fast vollständig abgetrennt wurde.

Die Isolierung von (93) durch Destillation gelang jedoch nicht, da mit dem Destillat eine kristalline Substanz in die Apparatur sublimierte, so daß keine einzige reine Fraktion vorlag (Sdp. 10^{-2} Torr/ 80°C). Die Gemische unterschiedlichen Gehalts an (94) zeigten folgendes ^{11}B -NMR-Spektrum:

$\delta^{11}\text{B}$	=	-3.9 ppm, t	$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	(93)
		-8.1 ppm, q	Me_3NBH_3	
		-13.6 ppm, t	}	$(\text{H}_2\text{BCH}_2\text{SCH}_3)_2$ (94)
		-17.2 ppm, t		

41. Versuch: Darstellung von Dimethyl(trimethylamin-borylmethyl)sulfoniumiodid (95)

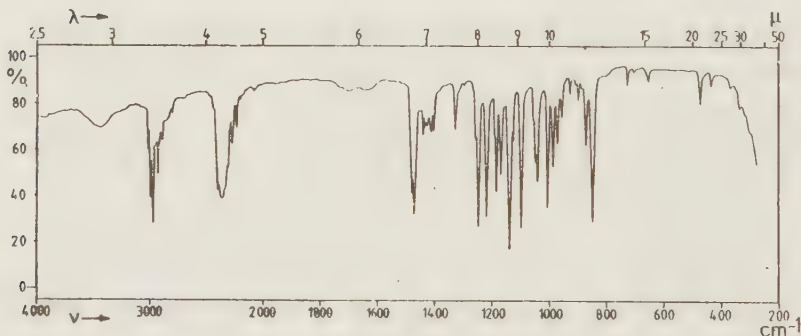
- a) Der Rest der organischen Phase aus Versuch 40 (ca. 300 ml enthalten bei 100 proz. Umsatz noch 135 mmol $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$) wurde bei RT mit 9.4 ml (150 mmol) Methyliodid versetzt. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Wie das ^1H -NMR-Spektrum zeigte bestand der Rückstand hauptsächlich aus (95) neben ca. 10 % Hexamethylethylendiammoniumiodid (aus dem Intensitätsverhältnis im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt). Vorversuche zeigten, daß sich (95) am besten mit CH_2Cl_2 extrahieren läßt. Es fällt so fast analysenrein an. Dazu wurde die rohe Kristallmasse in etwas H_2O gelöst und mit CH_2Cl_2 extrahiert. (95) konnte mit Überschuß n-Pentan ausgefällt werden. Man erhielt farblose Blättchen vom Schmelzpunkt $134\text{--}135^\circ\text{C}$. (Ausbeute wurde nicht bestimmt, da keine definierten Mengen an $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ eingesetzt wurden, (s. aber 40b).

$C_6H_{19}BJNS$ (275.00, ber.)

Ber. C 26.21 % H 6.96 % N 5.09 % J 46.15 %

Gef. C 26.38 % H 6.90 % N 5.21 % J 46.3 %

- b) In einem Großansatz wurden analog Versuch 40 und 41a 0.72 mol $MeSCH_2Li/TMEDA$ -Komplex mit 0.62 mol Me_3NBH_3 umgesetzt. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum war $MeSCH_2BH_3Li$ zu 58 % entstanden. Das nach der Methylierung angefallene Gemisch von (95) und Ammoniumsalzen wurde mit ca. 800 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und einige Zeit gerührt. Nach dem Abfiltrieren vom unlöslichen Rückstand, wurde mit n-Pentan gefällt und über Nacht bei $-25^\circ C$ stehen gelassen. Die ausgefallene Kristallmasse wurde abgenutscht, mit einem eiskalten Gemisch Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) gewaschen und bei 10^{-3} Torr/ $50^\circ C$ getrocknet. Man erhielt 91 g (330 mmol) (95). Bezogen auf eingesetztes Me_3NBH_3 entspricht dies einer Ausbeute von 53 %.



Infrarotspektrum von (95) in KBr

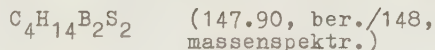
$\nu_{CH} = 2970, 2980, 2995 \text{ cm}^{-1}, s, 2930, 3015 \text{ cm}^{-1}, m$

$\nu_{BH} = 2360, 2395 \text{ cm}^{-1}, s, 2230, 2270, 2300 \text{ cm}^{-1}, w/m$

Fingerprintgebiet s. Abb.

42. Versuch: Darstellung von dimerem Methylthiomethylboran
(94)

Nach Versuch 40 wurde zuerst eine Lösung von Trimethylamin-methylthiomethylboran (93) hergestellt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bei RT im Vakuum erhielt man einen farblosen, sehr zähflüssigen Rückstand. Ein Teil (ca. 5 ml) wurde im 500 ml-Kolben "sublimiert". Der Grund für dieses anomale Kolben-Substanz-Verhältnis liegt darin, daß Sublimationstemperatur von (94) und Siedetemperatur von (93) bei gegebenem Druck ziemlich gleich sind. Dies führt dazu, daß sich (93) und (94) gegenseitig verunreinigen, was im Endeffekt eine Reindarstellung von (94) verhindert. In einem großen Kolben hingegen fließt wenig Substanz beim Sieden bereits an den Kolbenwänden ab, steht somit andauernd dem thermischen Zersetzungsprozeß zur Verfügung und gewährleistet eine relativ saubere "Sublimation" von (94) in den aufgesetzten Sublimationsfinger (0.1 Torr/100°C). Die Kristalle wurden mit Pentan herausgespült, abgefrittet und getrocknet. Man erhielt 1.12 g fast analysenreines (94) vom Schmelzpunkt 102-104°C. (94) läßt sich aus THF/Pentan oder CH₂Cl₂/Pentan gut umkristallisieren. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da keine definierte Menge an (94) eingesetzt wird.



	Ber.	C 32.48 %	H 9.54 %	B 14.62 %
a) vom Rohprodukt	Gef. ^{a)}	C 31.68 %	H 9.83 %	B %
b) aus THF/Pentan	Gef. ^{b)}	C 32.14 %	H 9.50 %	B 14.7 %

Bei der Sublimation fallen Kristalle mit verschiedenen Habitus an, nämlich eine nadel- und eine würfelförmige. Nach dem Umkristallisieren war allerdings kein Unterschied mehr festzustellen.

Die während der Sublimation in eine Kühlfalle abkondensierten Produkte konnten als Me_3N und Me_3NBH_3 identifiziert werden (^1H , ^{11}B -NMR und $\text{Me}_3\text{N} + \text{MeI} \rightarrow \text{Me}_4\text{N}^+\text{I}^-$).

Der andere Teil des rohen (92) wurde bei 180°C Ölbadtemperatur 24 h erhitzt, was zur Abspaltung von Me_3N führte (mit Lackmus geprüft). Das resultierende gelbe Öl wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3) =$ 45.1 ppm, s, breit
 32.6 ppm, s, breit
 3.6 ppm, überlagert
 0.6 ppm, t, $^1J_{\text{BH}} = 109 \text{ Hz}$ R-BH₂-SR₂*
 -1.5 ppm, überlagert $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$
 -8.3 ppm, q, $^1J_{\text{BH}} = 96 \text{ Hz}$ Me_3NBH_3

* Hauptmenge, ca. 70 %

Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigten so viele Linien, daß sie nicht ausgewertet werden konnten. Der Intensität im ^{11}B -NMR-Spektrum nach scheint aus (93) hauptsächlich eine Verbindung mit $\delta^{11}\text{B} = 0.6 \text{ ppm}$ entstanden sein. Auf Grund der Kopplungskonstante kann eine Struktur R-BH₂-SR₂ zugeordnet werden. Eventuell haben sich polymere Boran-Schwefel-Addukte gebildet.

43. Versuch: Versuche zur Substitution an Dimethyl-(trimethylamin-borylmethyl)-sulfoniumiodid (95)

Die folgenden Reaktionen wurden im 1-2 mmol Maßstab durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen werden jeweils kurz skizziert. Wenn eine Reaktion eintrat, wurde sie ^{11}B -NMR-spektroskopisch ausgewertet.

a) (95) + MeJ in CH_2Cl_2

Bei RT und Rückflußkochen trat keine Reaktion ein.

b) (95) + MeJ in Aceton

Bei RT erfolgte keine Reaktion.

c) (95) + MeJ in Toluol

Bei RT und Rückflußkochen trat keine Reaktion ein.

d) (95) + MeJ in MeJ

Bei RT und Rückflußkochen trat keine Reaktion ein.

e) Bei der thermischen Zersetzung in Bunsen-Flamme wurde kein Me_2S frei.

f) Ansatz b, wurde 12 h unter Rückfluß gekocht. Dabei bildete sich durch Reduktion von Aceton langsam das entsprechende Dialkoxyalkylboran ($\delta^{11}\text{B} = 32.2 \text{ ppm}$, s, vgl.⁹⁵⁾)

g) Beim Rückflußkochen von (95) in DMF wurde Reduktion von DMF beobachtet. Schon nach 30 min. lag nur noch Dialkoxyalkylboran vor ($\delta^{11}\text{B} = 32.0 \text{ ppm}$, s)

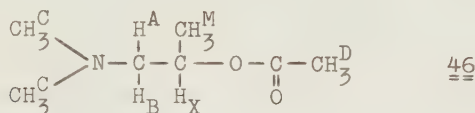
h) (95) + MeJ/KJ in CH_3CN

Bei RT trat keine Reaktion ein. Beim Rückflußkochen entsteht durch Reduktion von CH_3CN das entsprechende Bis(alkylamino)alkylboran ($\delta^{11}\text{B} = 32.0 \text{ ppm}$, s, vgl.⁹⁵⁾).

i) 0.50 g (1.8 mmol) (95), 0.23 ml (3.6 mmol) MeJ und 0.45 g (2.7 mmol) KJ wurden in 40 ml Ethanol 24 h unter Rückfluß gehalten. Es entstanden 60 % eines Diethoxyalkylborans ($\delta^{11}\text{B} = 31.2 \text{ ppm}$, s) und 40 % Borsäuretriethylester ($\delta^{11}\text{B} = 17.9 \text{ ppm}$, s). Vom farblosen Rückstand wurde abfiltriert. Nach dem Trocknen erhielt man 0.97 g eines Gemisches von $\text{Me}_4\text{N}^+\text{J}^-$, KJ und $\text{Me}_3\text{S}^+\text{J}^-$ (theor. 1.17 g, wenn alles freigesetzte Me_3N mit MeJ reagiert hätte). Wie das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, ist das nicht der Fall (ein Teil des Me_3N entweicht mit entstehenden H_2 aus der Lösung). Da die ^1H -Signale beider Salze sehr nahe beieinander liegen, ließ sich das Verhältnis nicht bestimmen.

Anhang

1. Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von 2-Acetoxy-3-dimethylamino-
propan (46)



Das koppelnde System besteht aus den Protonen A,B,X,M, wobei die MX-Kopplung nach erster Ordnung behandelt werden kann. Somit reduziert sich die Analyse auf den ABX-Fall. Nach dem Prinzip der X-Näherung, behandelt man das X-Proton als Störung erster Ordnung, so daß sich die AB-Teilspektren durch effektive Larmorfrequenzen ν^* charakterisieren lassen (Methode der effektiven Larmorfrequenzen)⁴⁶⁾.

Aus der mathematischen Behandlung des Systems erhält man für den AB-Teil des Spektrums acht und für den X-Teil sechs theoretische Linien, von denen zwei Kombinationslinien von sehr geringer Intensität sind. Gelingt es, die acht Linien der beiden AB-Teile zu bestimmen, dann lassen sich zwei Parametersätze berechnen, von denen einer die richtige Lösung liefert, die durch eine Simulierung des Spektrums mit diesem Satz überprüft werden kann⁴⁸⁾. Die Zuordnung ergab folgende Linien:

$$\begin{array}{llll}
 f_1 = 0 \text{ Hz} & f_2 = 6.5 \text{ Hz} & f_3 = 12.5 \text{ Hz} & f_4 = 16.5 \text{ Hz} \\
 f_5 = 19.0 \text{ Hz} & f_6 = 23.0 \text{ Hz}^{\text{a)}} & f_7 = 29.0 \text{ Hz} & f_8 = 35.5 \text{ Hz}
 \end{array}$$

a) f_6 wurde durch Interpolation bestimmt.

Darin findet man viermal den Abstand 12.5 Hz, der der Koppelungskonstante zwischen A und B entspricht. Auf Grund der relativen Intensitäten wurde folgende Zuordnung getroffen.

AB-Teilspektrum I $f_1, f_3, f_4, f_7,$

A-B-Teilspektrum II $f_2, f_5, f_6, f_8,$

Nach den Regeln für einfache AB-Spektren⁴⁶⁾ erhält man folgende effektiven Larmorfrequenzen ν^* :

$$\text{AB-Teilspektrum I } \delta\nu_{AB}^* = \sqrt{(f_7-f_1)(f_4-f_3)} = 10.8 \text{ Hz}$$

$$\nu_A^* = 9.1 \text{ Hz} \quad \nu_B^* = 19.9 \text{ Hz}$$

$$\text{AB-Teilspektrum II } \delta\nu_{AB}^* = \sqrt{(f_3-f_2)(f_6-f_5)} = 10.8 \text{ Hz}$$

$$\nu_A^* = 15.6 \text{ Hz} \quad \nu_B^* = 26.4 \text{ Hz}$$

Daraus ergeben sich zwei sinnvolle Lösungen, da die Zuordnung von A und B in I und II nicht eindeutig ist.

$$\begin{aligned} 1. \text{ Lösung mit } |J_{AB}| &= 12.5 \text{ Hz} & J_{AX} &= 15.6 - 9.1 = 6.5 \text{ Hz} \\ & & J_{BX} &= 26.4 - 19.9 = 6.5 \text{ Hz} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_A &= \nu_A^* \pm 1/2 J_{AX} = 12.3 \text{ Hz} \\ \nu_B &= \nu_B^* \pm 1/2 J_{BX} = 23.2 \text{ Hz} \end{aligned} \quad \delta\nu_{AB} = 10.9 \text{ Hz}$$

$$\begin{aligned} 2. \text{ Lösung mit } |J_{AB}| &= 12.5 \text{ Hz} & J_{AX} &= 26.4 - 9.1 = 17.3 \text{ Hz} \\ & & J_{BX} &= 15.6 - 19.9 = -4.3 \text{ Hz} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_A &= \nu_A^* \pm 1/2 J_{AX} = 17.7 \text{ Hz} \\ \nu_B &= \nu_B^* \pm 1/2 J_{BX} = 17.7 \text{ Hz} \end{aligned} \quad \delta\nu_{AB} = 0 \text{ Hz}$$

Wird das Spektrum nun mit dem Parametersatz der Lösung 1 simuliert, so ergibt sich genau das Originalspektrum. Lösung 2 liefert ein strukturell anderes Spektrum. Daß Lösung 1 richtig sein muß, kann man bereits am X-Teil des Spektrums erkennen. Denn bei einem ABX_3 -System erhält man nur dann ein symmetrisches Sextett im X-Teil, wenn $J_{AX} = J_{BX}$. Nun kann man sofort die realen $\delta^1\text{H}$ -Werte für Proton A und B angeben, wobei letztlich eine absolute Zuordnung von A und B so einfach nicht möglich ist.

$$\begin{aligned} \delta^1\text{H}_{A(B)} &= 2.37 \text{ ppm} \\ \delta^1\text{H}_{B(A)} &= 2.19 \text{ ppm} \end{aligned} \quad J_{AB} = -12.5 \text{ Hz}^{47)}$$

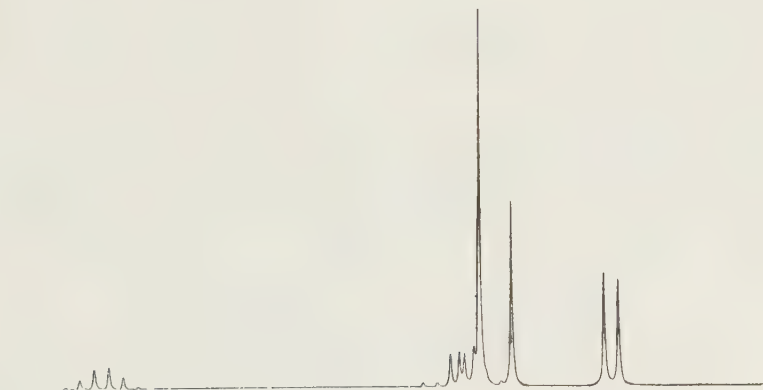


Abb.41 Simuliertes ^1H -NMR-Spektrum von 46 an Hand von Lösung 1
(Originalspektrum s. Kap. 3, Abb.15a; das vorliegende Spektrum wurde mit geringerer Linienbreite als in Abb.15b simuliert)

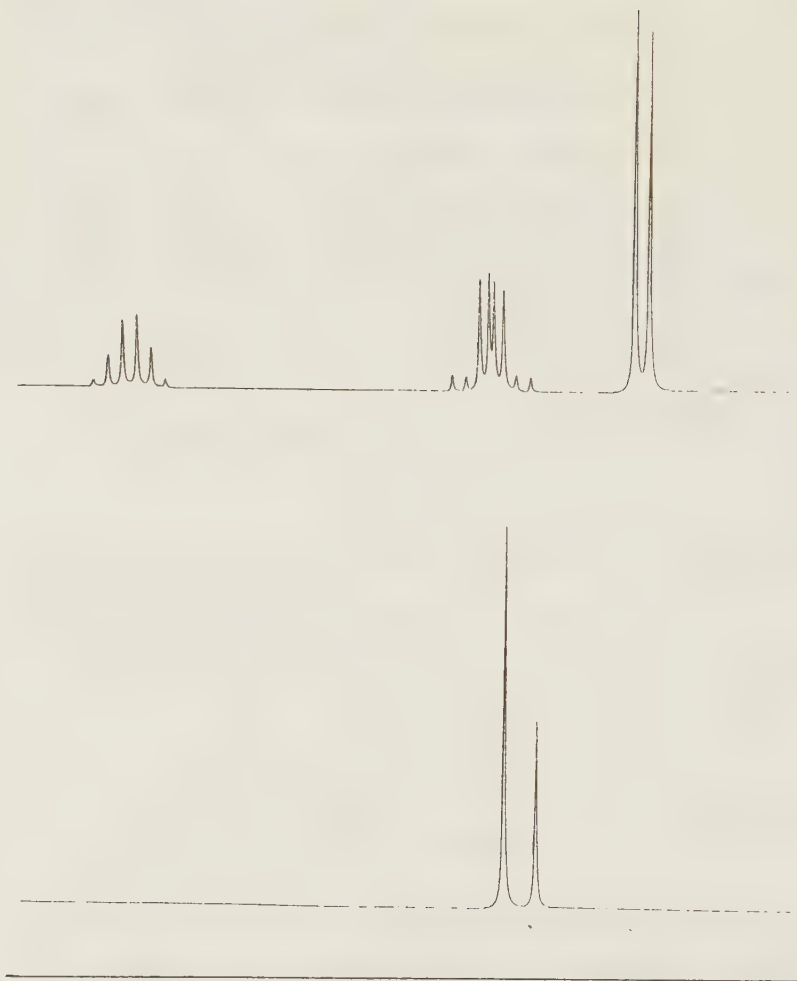
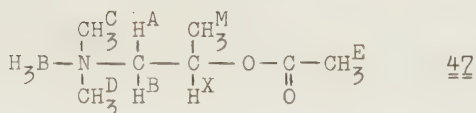


Abb.42 Simulierte Teilspektren der Protonensysteme
ABXM und CD (die Summation beider Spektren
liefert das vollständige Spektrum in Abb.41)

2. Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von Borametacholin (47)



Auch bei (47) wird das koppelnde System durch die Protonen ABXM dargestellt.

Es konnten alle acht Linien des ABX-Teils identifiziert werden.

$$f_1 = 0 \text{ Hz} \quad f_2 = 7.0 \text{ Hz} \quad f_3 = 14.0 \text{ Hz} \quad f_4 = 21.0 \text{ Hz}$$

$$f_5 = 22.0 \text{ Hz} \quad f_6 = 25.0 \text{ Hz} \quad f_7 = 36.0 \text{ Hz} \quad f_8 = 39.0 \text{ Hz}$$

Daraus kann man sofort mit $|J| = 14 \text{ Hz}$ die Kopplungskonstante zwischen A und B ablesen, die in Kombination mit den relativen Intensitäten folgende Zuordnung ergibt:

$$\text{AB-Teilspektrum I} \quad f_1, f_3, f_5, f_7,$$

$$\text{AB-Teilspektrum II} \quad f_2, f_4, f_6, f_8,$$

Man erhält folgende Lösungen:

$$\begin{aligned}
 \text{AB-I.} \quad \delta\nu_{\text{AB}}^* &= \sqrt{(f_7 - f_1)(f_5 - f_3)} = 17.0 \text{ Hz} \\
 \nu_{\text{A}}^* &= 9.5 \text{ Hz} \quad \nu_{\text{B}}^* = 26.5 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{AB-II} \quad \delta\nu_{\text{AB}}^* &= \sqrt{(f_8 - f_2)(f_6 - f_4)} = 11.3 \text{ Hz} \\
 \nu_{\text{A}}^* &= 17.3 \text{ Hz} \quad \nu_{\text{B}}^* = 28.6 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1. \text{ Lösung } |J_{AB}| &= 14 \text{ Hz} & J_{AX} &= 7.8 \text{ Hz} \\
 & & J_{BX} &= 2.1 \text{ Hz} \\
 \nu_A &= \nu_A^* + 1/2 J_{AX} = 13.4 \text{ Hz} & \int \nu_{AB} &= 14.2 \text{ Hz} \\
 \nu_B &= \nu_B^* + 1/2 J_{BX} = 27.6 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2. \text{ Lösung } |J_{AB}| &= 14 \text{ Hz} & J_{AX} &= 19.1 \text{ Hz} \\
 & & J_{BX} &= -9.1 \text{ Hz} \\
 \nu_A &= \nu_A^* + 1/2 J_{AX} = 19.1 \text{ Hz} & \int \nu_{AB} &= 2.8 \text{ Hz} \\
 \nu_B &= \nu_B^* + 1/2 J_{BX} = 21.9 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

Eine weitere Zuordnungsmöglichkeit muß hier in Betracht gezogen werden, da die Intensitäten von f_7 und f_8 auf Grund der Nähe zum CH_3N -Signal auch vertauscht sein können:

$$\text{AB-I} \quad f_1, f_3, f_6, f_8,$$

$$\text{AB-II} \quad f_2, f_4, f_5, f_7,$$

Analog ergeben sich folgende Lösungen:

$$\begin{aligned}
 1. \text{ Lösung } |J_{AB}| &= 14 \text{ Hz} & J_{AX} &= 15.1 \text{ Hz} \\
 & & J_{BX} &= -11.1 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

$$\nu_A = 16.7 \text{ Hz} \quad \int \nu_{AB} = 7.7 \text{ Hz}$$

$$\nu_B = 24.4 \text{ Hz}$$

$$\begin{aligned}
 2. \text{ Lösung } |J_{AB}| &= 14 \text{ Hz} & J_{AX} &= 9.6 \text{ Hz} \\
 & & J_{BX} &= 5.6 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

$$\nu_A = 13.9 \text{ Hz}$$

$$\int \nu_{AB} = 13.1 \text{ Hz}$$

$$\nu_B = 27.0 \text{ Hz}$$

Die Computersimulation der einzelnen Lösungen ergab eindeutig, daß Lösung 1 der ersten Zuordnung die richtige ist.

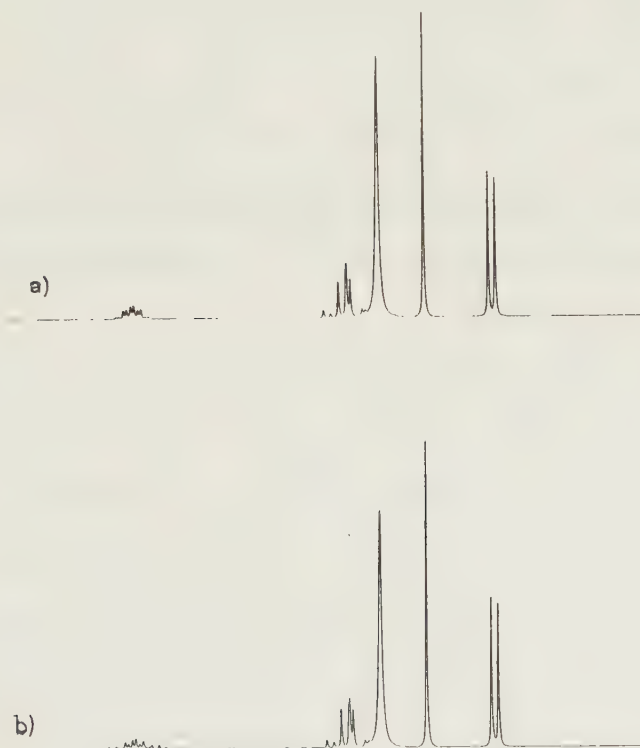


Abb.43 Vergleich der Computersimulation der Lösungen
von Zuordnung I
a) Lösung 1 b) Lösung 2
(Originalspektrum s. Kap.3, Abb.16a)

In Abb. 43b ist die Lösung 2 simuliert. Man erkennt deutlich die Abweichung vom Original im X-Teil. Die Simulation der Lösungen der zweiten denkbaren Zuordnung ergab ebenfalls nicht übereinstimmende Spektren. Man kann auch in diesem Fall sofort an Hand der einzelnen Kopplungskonstanten erkennen, daß nur Lösung 1 sinnvoll ist.

Betrachtet man die Strukturformel von (47) genauer, so erkennt man, daß die beiden NCH_3 -Gruppen nicht mehr äquivalent sind. Die Aufspaltung ist jedoch kaum mehr bei 80 MHz zu sehen. Bei 200 MHz erhält man aber ein scharfes Dublett mit $\delta^1\text{H} = 2.61/2.58$ ppm.

Für A und B ergeben sich folgende endgültige Werte.

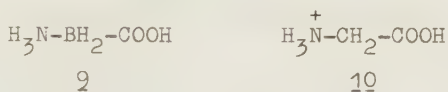
$$J_{AB} = -14 \text{ Hz} \quad J_{AX} = 7.8 \text{ Hz} \quad J_{BX} = 2.1 \text{ Hz}$$

$$\delta^1\text{H}^{A(B)} = 3.05 \text{ ppm} \quad \delta^1\text{H}^{B(A)} = 2.87 \text{ ppm}$$

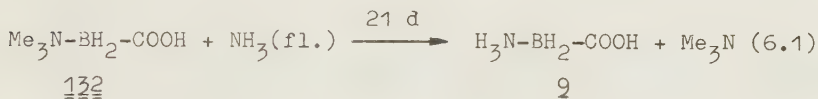
3. Versuche zur Darstellung boranaloger Aminosäuren

3.1. Einleitung

1980 veröffentlichte B.F.SPIELVOGEL⁹⁾ die Synthese des Boranalogons (9) der Aminosäure Glycin (10).

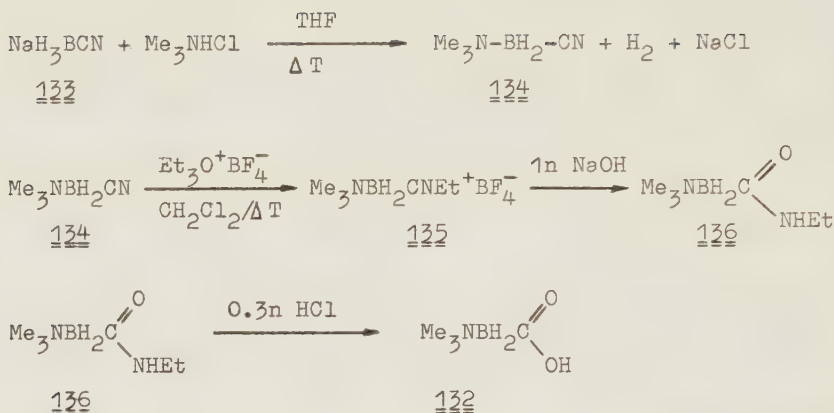


(9) wurde aus dem bereits einige Jahre zuvor¹⁰⁾ synthetisierten Betain-analogon (132) durch Amin austausch in 30 proz. Ausbeute dargestellt (6.1).



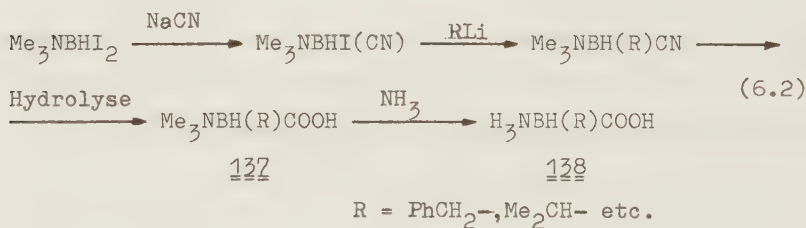
Die mehrstufige Synthese von (132) geht von Natriumcyanohydridoborat (133) (Schema 11) aus. (136) wurde in 50 proz. Ausbeute isoliert, (132) fiel in 25 proz. Ausbeute bezogen auf (133) an. (9), (132) und (136) zeigten eine Reihe interessante physiologische Eigenschaften, wie Hemmung bestimmter Tumorstadiumswachstumsraten oder Senkung des Cholesterinspiegels.⁹⁻¹²⁾

Es gelang jedoch bisher nicht, Boranaloga von höheren Aminosäuren herzustellen. Dies ist auf dem von SPIELVOGEL¹⁰⁾ eingeschlagenem Weg nicht mehr möglich. Denkbar wäre zwar eine Substitution an einem Trimethylamin-dihalogenboran nach (6.2), doch wie in Kap. 4 gezeigt wurde, werden andere Reaktions-



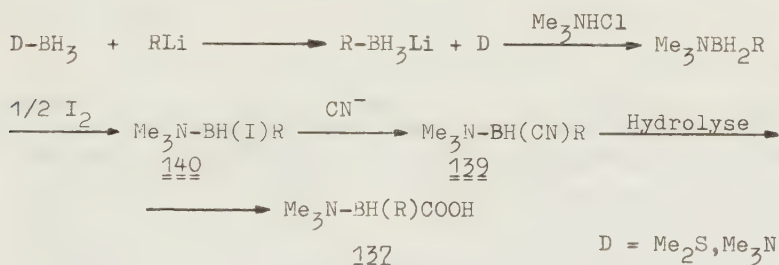
Schema 11: Darstellung von Trimethylamin-carboxyboren (Bore-betain) nach SPIELVOGEL

wege eingeschlagen.



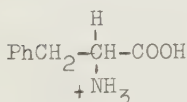
Die Ergebnisse von Kap. 4 über Substitutionsreaktionen an BH_3 -Addukten zeigen jedoch einen vielversprechenden Weg zu (137) und somit zu (138) auf. Baut man das angestrebte Produkt (137)

schrittweise ab, so erhält man zuerst ein Trimethylamin-alkylcyanohydridoboran (139), das aus dem entsprechenden Iodboran (140) zugänglich sein sollte. (140) wiederum ist aus dem Trimethylamin-monoalkylboran herzustellen, was bereits N.E.MILLER ⁶¹⁾ am Beispiel des Trimethylamin-trimethylsilylmethylboran zeigte. Die geeigneten Trimethylamin-alkylborane sind durch Reaktion von $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ bzw. $\text{H}_3\text{B-NMe}_3$ mit den entsprechenden Alkyl-lithiumverbindungen darzustellen. (s. Kap. 4 und 5). Danach ergibt sich folgende theoretische Reaktionsfolge (Schema 12).

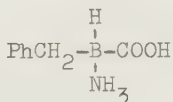


Schema 12 Möglicher Reaktionsweg zur Darstellung von Bora-Aminosäuren

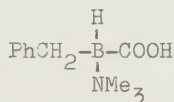
An Hand dieser Mehrstufensynthese wurde die Darstellung der Boranaloga zu den Aminosäuren Valin und Phenylalanin, ausgehend von Benzyl- und Isopropyllithium, untersucht.



Phenylalanin



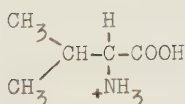
Bora-Phenylalanin



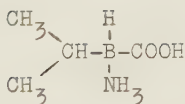
Vorläufer zu 141

141

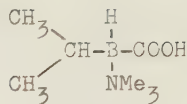
142



Velin



Bora-Velin



Vorläufer zu 143

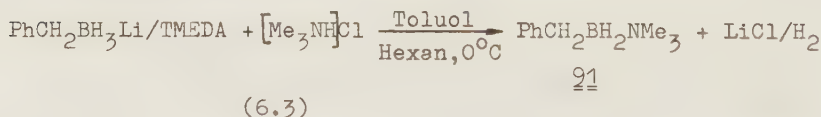
143

144

3.2. Versuche zur Darstellung von Bora-phenylalanin (141)

3.2.1. Darstellung von Trimethylamin-benzylboran (91)

Nach G.G.EBERHARDT und W.A.BUTTE⁸⁷⁾ wurde eine Lösung von Benzylolithium/TMEDA in Toluol/Hexan dargestellt und durch ein-stündiges Rückflußkochen mit Me_3NBH_3 in das Benzyltrihydrido-borat übergeführt. Durch Zugabe von $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ erhielt man nach (6.3) in 90 proz. Ausbeute (91).



Der Ansatz wurde wäßrig aufgearbeitet, um ionische Verbindungen und Amine abzutrennen. Nach dem Umkristallisieren des Rohprodukts aus Pentan fiel (91) in 85 proz. Ausbeute NMR-spektroskopisch rein an. Dies sind 20 % mehr als bei M.F. HAWTHORNE¹¹¹⁾, der (91) durch Reduktion der entsprechenden Boroxine mit LiAlH_4 in Et_2O in Anwesenheit von Me_3N durchführte. Bei der Reaktion ist zu beachten, daß bei der Zugabe

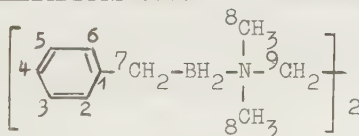
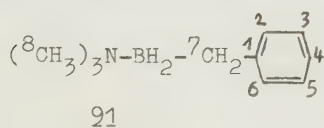
Tab.33 ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Daten von 91 und 145

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J_{\text{BH}}$ [Hz]	LM	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$^3J_{\text{HH}}$	LM
<u>91</u>	-1.5, t	101	Toluol	2.44, s NCH_3		CDCl_3
	-1.5, t	101	CDCl_3	1.95, t BCH_2	5.5 ^{a)}	
	-1.4, t	100	THF	1.95, t BH_2	5.5 ^{a)}	
				6.9-7.2 arom.-H		
<u>145</u>	^{11}B -Signal liegt unter ^{11}B -Signal von <u>91</u>			2.35, s NCH_3		CDCl_3
				2.90, s NCH_2		
				1.86, t BCH_2	5.5	
				6.9-7.2 arom.-H		

^{a)} Um die ^1H -chemische Verschiebung der BH_2 -Protonen von 91 zu bestimmen, wurde ein Doppelresonanzexperiment $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ durchgeführt. Anstatt der erwarteten zwei Triplets für die BH_2 - und CH_2 -Gruppe findet man aber nur noch ein einziges scharfes Signal bei 1.95 ppm. Das bedeutet, daß zufällig beide Gruppen die gleiche chemische Verschiebung aufweisen, so daß keine ^1H -Kopplung mehr beobachtet wird.

Tab.34 ^{13}C -NMR-Daten von 91 und 145

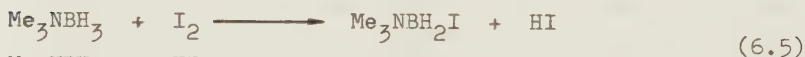
Nr.	C-1	C-2	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	in CDCl_3	C-5	C-6	C-7	C-8	C-8
<u>91</u>	148.2	127.2	128.2	122.8	128.5	127.7	26.0	51.9	-
<u>145</u>	147.9	127.8	128.5	122.7	128.5	127.8	26.0	50.3	56.7



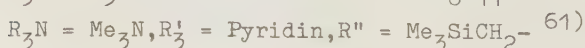
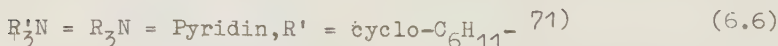
von $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ eine Temperatur von ca. 10°C eingehalten wird, da bei höheren Temperaturen eine Umaminierung mit TMEDA zum TMEDA-bis(benzylboran) (145) eintritt. Das Gemisch läßt sich nicht mehr trennen.

3.2.2. Reaktion von Trimethylamin-benzylboran (91) mit Iod

1960 fanden H.NÖTH und H.BEYER¹¹²⁾, daß sich Me_3NBH_3 leicht mit elementarem Iod zum $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{I}$ umsetzen läßt. Da nach (6.4) Iodwasserstoff freigesetzt wird, bieten sich zwei Möglichkeiten der Reaktionsführung an, nämlich HI mit einem Amin abzufangen (6.4) oder bei entsprechender Stöchiometrie eine zweite Iodierung mit HI zuzulassen (6.5).

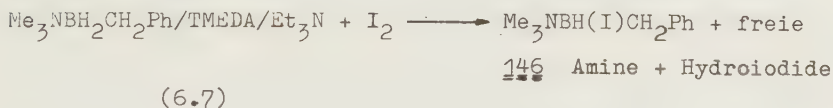


Gemäß diesen Ergebnissen sollte eine Iodsubstitution an (91) zum Trimethylamin-benzylhydriodiodoboran (146) kein Problem darstellen, zumal ähnliche Reaktionen bereits von N.E.MILLER⁶¹⁾ und I.E.DOUGLASS⁷¹⁾ nach (6.6) zur Darstellung von Bisaminoalkylhydriodboroniumsalzen verwendet wurden.



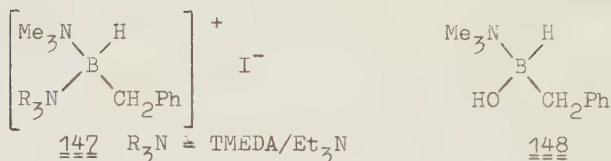
Da bei der Darstellung von (91) bereits TMEDA als Aminkomponente anfällt (bei Einsatz von Et_3NBH_3 auch Et_3N) wurde die Iodierung direkt mit der Reaktionslösung von (91) vorgenommen. Eine Iodsubstitution an dem entstehenden (146) durch die Amine TMEDA bzw. Et_3N erschien aus sterischen Gründen kaum mehr möglich.

Nachdem (91) auf gängige Weise aus $\text{Et}_3\text{N-BH}_3$ dargestellt war, wurde die erhaltene Lösung bei 0°C direkt mit einem Äquivalent Iod versetzt. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Der Ansatz wurde mit einem Gemisch $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ aufgearbeitet. Nach dem Versetzen mit Pentan in der Kälte erhielt man eine sauber schmelzende kristalline Substanz, deren ^1H , ^{13}C und ^{11}B -NMR-Daten (146) entsprachen. Nur die Elementaranalyse lieferte damit nicht übereinstimmende Werte, die sich auch nach oftmaligem Umkristallisieren nicht änderten. Betrachtet man noch einmal die Gesamtreaktion (6.7) und die anschließende wäßrige Aufarbeitung, so bieten sich als Nebenreaktionen nur

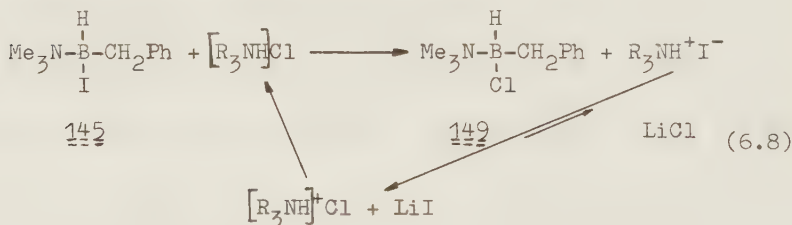


die mögliche Iodsubstitution durch Amine oder Hydrolyse von (146). Doch ein Bisamin-boroniumsalz der der allgemeinen Struktur (147) würde ein vollkommen anderes ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum zeigen als (146) und die mögliche Hydroxyverbindung (148) stimmt zwar NMR-spektroskopisch überein, sollte aber im IR-

Spektrum eine starke OH-Bande zeigen, die aber nicht gefunden wurde.



Die Lösung des Problems war, daß eine scheinbar 'unwichtige' Komponente in der Lösung von (91), nämlich LiCl, die Hauptrolle bei der Reaktion (6.7) spielt. Offensichtlich bildet sich aus $[\text{R}_3\text{NH}]$ und LiCl im Zuge einer Austauschreaktion $\text{LiI} + [\text{R}_3\text{NH}] \text{Cl}$, welches an (91) nach (6.8) sofort eine Halogensubstitution unter Bildung von (149) durchführt.



(149) stimmte mit den gefundenen Analysenwerten überein.

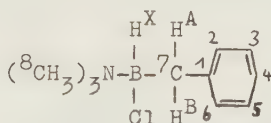
Auf Grund der Kopplungskonstanten im AB-Teil läßt sich mit Hilfe der KARPLUS-KONROY-Gleichung festlegen, daß der Chloro- und Phenylrest aus ihrer staggered-cis-Stellung leicht zueinander verdreht sind. Eine zweite mögliche Lösung würde eine starke Annäherung der Trimethylamin- und Phenylgruppe verlangen, ein vom sterischen Gesichtspunkt unwahrscheinlicher Vorschlag.

(146) erhielt man aber leicht analog (6.5) durch Umsetzung von Trimethylamin-benzylboran mit Iod in Toluol bei RT.



(146) und (149) zeigen BH-Valenzschwingungen bei erwartet hohen Frequenzen (2440 und 2410 cm^{-1}). (146) besitzt außerdem noch eine Schwingung bei 2730 cm^{-1} , die nur einer wei-

Tab. 35 ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Daten von 149



$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J_{\text{BH}}$ [Hz]	LM	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$^2J_{\text{HH}}$	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]
6.2, d	113	CDCl_3	2.60, s NCH_3		
6.1, d	123	CH_2Cl_2	7.0-7.3, m arom. -H		
5.5, d	123	Aceton	2.89, t. BH^{X}		
			2.11, q H^{A}		3.7 a)
			2.00, q H^{B}	13.5	6.0 a)

a) 149 zeigt ein ABX-Protonensystem. Im Doppelresonanzexperiment $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ wird das AB-System soweit aufgeschärft, daß man mühelos die theoretisch möglichen acht Linien, aufgeteilt in AX- und BX-Quartett, findet. Das borständige X-Proton erscheint als Pseudotriplett bei sehr tiefem Feld, was für hydridische Protonen etwas ungewöhnlich ist.

teren BH-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Eventuell bedeutet ihr Auftreten, daß (146) in teilweise dissoziierter Form vorliegt ($[\text{Me}_3\text{NBH}(\text{CH}_2\text{Ph})]^+ \text{I}^-$).

Tab. 36 ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Daten von (146)

$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J_{\text{BH}}$ [Hz]	LM	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	LM
3.0, d	130	CH_2Cl_2	2.80, s, NCH_3	CDCl_3
3.1, d	118	CDCl_3	2.5, m, BCH_2	
			7.2, m, arom. -H	

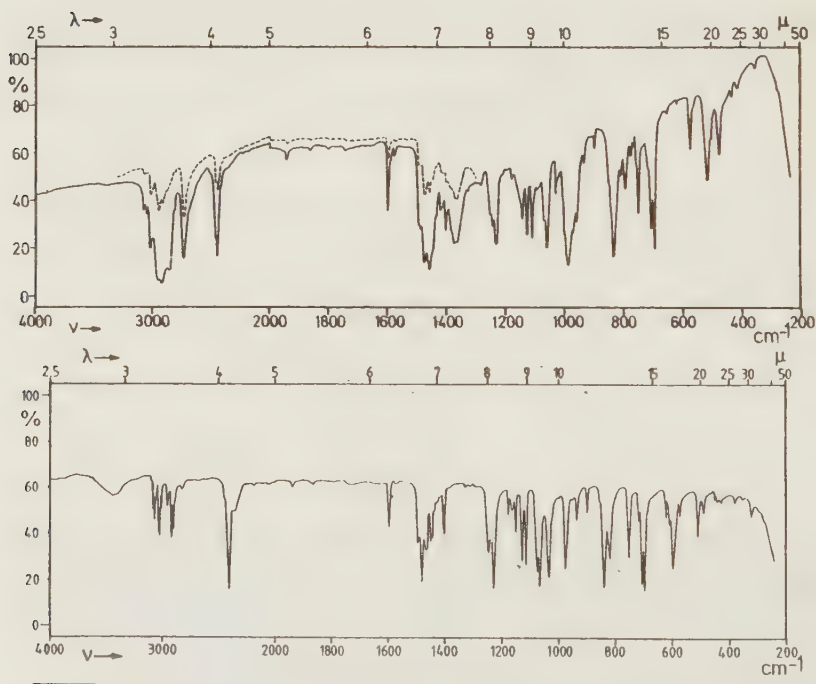
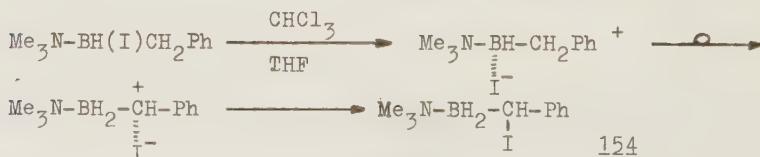


Abb. 44a) Infrarotspektrum von (146) in Nujol/Hostafilon
b) Infrarotspektrum von (149) in KBr

3.2.3. Nukleophile Substitution an Trimethylamin-benzylhydri-
doiodoboran (146)

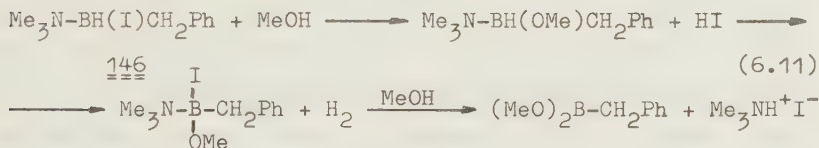
Wird (151) mit MeOH versetzt, so kann die entsprechende Methoxyverbindung entstehen (s. weiter im Text), wobei HI freigesetzt wird, welches zu Folgereaktionen unter Ausbildung der Dialkoxy-alkylboran-Spezies ($\delta^{11}\text{B} = 30 \text{ ppm}^{95}$) führt.

Das Triplett, das bei der Reaktion von (146) in THF/ CHCl_3 im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet wird, kann nur einer Trimethylamin-alkylboran-Spezies zugeordnet werden. Für seine Entstehung bietet sich eigentlich nur folgende Deutung an: Wenn schon schwache Nukleophile wie THF mit (146) reagieren, so bedeutet dies, daß die B-I-Bindung sehr leicht spaltbar ist. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen sollte, vergleichbar den Alkyliodiden, eine Solvatisierung in Ionenpaare eintreten. Liegt für diese eine vernünftige Lebensdauer vor, so kann es analog einer Wagner-Meerwein-Umlagerung, zu einer Hydridverschiebung unter Ausbildung eines resonanzstabilisierten Benzylkations kommen, welches unter den gegebenen Bedingungen sofort mit I^- zu (154) reagiert.

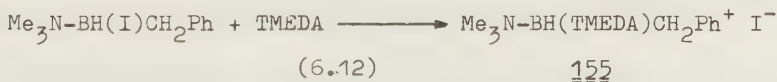


Diese -zwar plausiblen, aber noch nicht experimentell bewiesenen - Überlegungen müssen noch durch Isolierung oder Folgereaktionen von (151), (152) und (154) gefestigt werden.

Die Cyanierung von (146) mit NaCN in CH₂Cl₂ gelang nicht. Mit Methanol reagiert (146) rasch unter H₂-Entwicklung nach (6.11) zum Dialkoxyalkylboran ($\delta^{11}\text{B} = 30.8 \text{ ppm, s}$) (vgl. Lit. 95) und



mit TMEDA in CH₂Cl₂ zum (Bisamino)(benzylhydrido)boronium-salz (155) ($\delta^{11}\text{B} = 8.6 \text{ ppm, d, } J_{\text{BH}} = 110 \text{ Hz}$) vgl. Lit. 95.



Da beim Versuch, die Rohlösung von Trimethylamin-benzylboran direkt mit I₂ umzusetzen (s. 3.2.2), auf Grund des Anionenaustausches zwischen LiCl und R₃NHI nicht (146) sondern (149) entstand, wurde (146) mit Bu₄NCN in Toluol und CH₂Cl₂ umgesetzt. Dabei entstand nach dem ¹¹B-NMR-Spektrum eine Vielzahl von Produkten, so daß sich auch diese Reaktion nicht zur Darstellung von (150) eignet.

3.2.4. Reaktion von Trimethylamin-benzylboran mit ICN und HCN

Nach H.NÖTH und H.BEYER¹¹²⁾ erhält man Trimethylamin-chlorboran aus Me₃NBH₃ und ICl in Anwesenheit von Amin. Entstehen der Iodwasserstoff wird als Aminhydroiodid abgefangen.

Die analoge Reaktion von Me₃BH₂CH₂Ph mit ICN in Gegenwart von

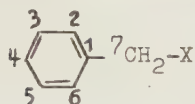
Et_3N oder Bu_3N in Toluol oder Benzol führte bisher zu keinen verwertbaren Ergebnissen. Die Bildung der Cyanoboran-Amin-Addukte ist jedoch spektroskopisch nachgewiesen ($\delta^{11}\text{B} = -2.4$ ppm, d, $^1\text{J}_{\text{BH}} = 110$ Hz). Problematisch ist die Fällung des Hydroiodids. Falls dieses nicht genügend unlöslich ist, reagiert es mit ICN unter I_2 -Bildung, was zu Folgereaktionen Anlaß gibt. An der Optimierung der Synthese wird gearbeitet. Bei HCN reicht offensichtlich die Säurestärke nicht mehr aus, um mit $\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ unter Wasserstoffentwicklung und (150)-Bildung zu reagieren.

3.2.5. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ^{13}C -chemische Verschiebung des Methylenkohlenstoffs im Benzylolithium ist stark von der Wahl des Lösungsmittels abhängig. So beobachtet man¹¹³⁾ beim Übergang von THF zu C_6D_6 einen Hochfeldshift für den Methylenkohlenstoff. Im THF wird die Ionenpaarbildung aber begünstigt, d.h. mit zunehmendem Carbanioncharakter könnte die sp^2 -Hybridisierung der Methylengruppe ausgeprägter werden, was zu einer Tieffeldverschiebung führen sollte. Zur Festlegung der ionischen Bindungsanteile wird die ^{13}C -chemische Verschiebung des p-Ringkohlenstoffs herangezogen (s. Kap. 2.4), da dieses am ehesten von induktiven und sterischen Einflüssen abgeschirmt ist³³⁾. Wie Tab. 37 zeigt, findet man den erwarteten Trend zur Hochfeldverschiebung in THF. Im Falle eines 1:1-Komplexes von Benzylolithium mit TMEDA in C_6D_6 wird ebenfalls eine Hochfeldverschiebung für das para-C-Atom beobachtet, da durch Chela-

tisierung des Lithiums mit TMEDA der ionische Bindungsanteil vergrößert wird. Ebenso ist im Falle des Benzyltrihydrido-
borats eine merkliche Hochfeldverschiebung gegenüber Toluol

Tab.37 ^{13}C -NMR-Daten verschiedener Toluolderivate



X = Li in C_6D_6	<u>156</u>
= Li in THF	<u>157</u>
= Li/TMEDA in C_6D_6	<u>158</u>
= H in Toluol	<u>159</u>
= $\text{LiH}_3\text{B-}$ /TMEDA in THF-d^8	<u>89</u>
= $(^8\text{CH}_3)_3\text{NBH}_2\text{-}$ in CDCl_3	<u>91</u>
= $(^8\text{CH}_3)_3\text{NBHCl-}$ in CDCl_3	<u>149</u>
= $(^8\text{CH}_3)_3\text{NBHI-}$ in CDCl_3	<u>146</u>

Nr.	$\delta^{13}\text{C}[\text{ppm}]$								
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-TMEDA
<u>159</u>	137.8	129.3	128.5	125.6	128.5	129.3	21.3	-	-
<u>157</u>	161.5	117.0	128.6	104.7	128.6	117.0	36.9	-	-
<u>156</u>	157.8	120.7	130.8	113.6	130.8	120.7	30.1	-	-
<u>158</u>	157.8	116.1	129.8	106.4	129.8	116.1	37.0	-	57.1/45.6
<u>89</u>	156.9	128.6	127.3	121.3	127.3	128.6	26.9	-	58.0/46.3
<u>91</u>	148.2	127.7	128.5	122.8	128.5	127.7	26.0	51.9	-
<u>149</u>	144.5	127.8	129.0	123.7	129.0	127.8	29.5	49.7	-
<u>146</u>	145.2	128.3	129.5	124.5	129.5	128.3	32.7	50.9	-

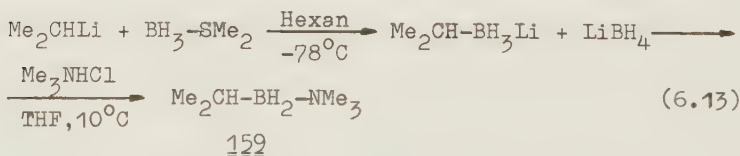
zu erwarten, wenn die Methylengruppe einen Teil der negativen Ladung der Boratgruppe übernimmt. Gleiches gilt für die Aminaddukte (91, 149) und (146). Dadurch ergibt sich folgende Abstufung im + I-Effekt für kohlenstoffgebundene Borgruppen.



3.3. Versuche zur Darstellung von Bora-Valin (143)

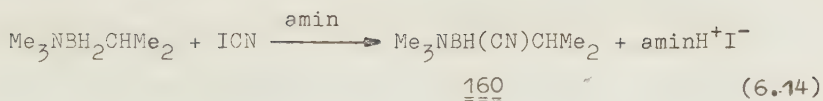
3.3.1. Darstellung von Trimethylamin-isopropylboran (159)

Eine Lösung von Isopropyltrihydridoborat (Darstellung s. Kap. 5) wurde von LiBH_4 befreit und nach Zugabe von etwas THF bei 10°C mit Me_3NHCl zu $i\text{-PropBH}_2\text{NMe}_3$ umgesetzt. (159) fiel in 70 proz. Ausbeute (Lit.¹¹¹) 65 % durch Reduktion von ($i\text{-PropBO}$)₃ mit LiAlH_4) NMR-spektroskopisch rein an (s.Exp.3.6).



3.3.2. Reaktion von Trimethylamin-isopropylboran (159) mit ICN

Auf Grund der Versuche mit $\text{Me}_3\text{NBHICH}_2\text{Ph}$ wurde bei (159) auf Substitutionsreaktionen über die Iodoverbindung verzichtet. Statt dessen wurde ebenfalls die direkte Einführung der Cyano-Gruppe mit ICN versucht.



Versuche mit Bu_3N und Et_3N als HI-Fänger in Toluol oder Toluol/THF führten zu keiner eindeutigen Reaktion. Neben Ausgangsverbindung (159) trat in unterschiedlichem Anteil ein Dublett bei -0.5 ppm mit $^1J_{\text{BH}} = 100$ Hz auf, welches (160) zuzuordnen ist. Deutlich bessere Ergebnisse erhält man in Benzol und mit $n\text{-Bu-NH}_2$ als HI-Fänger. An der Isolierung wird gearbeitet.

4. Experimentelles zu Anhang 3

Versuch 1: Darstellung von Trimethylamin-benzylboran (91)

Zu einer Lösung von 11.2 ml (75.0 mmol) TMEDA in 100 ml Toluol wurden bei RT 75.0 mmol n-Butyllithium in n-Hexan unter Rühren zugetropft. Nach 30 min. Rühren lag eine intensiv rot gefärbte Lösung vor. Diese Lösung von Benzylolithium wurde mit 5.12 g (70.0 mmol) Trimethylamin-boran versetzt. Beim Kochen unter Rückfluß (1 h) kam es zu einer heftigen Gasentwicklung (n-Butan und Me_3N). Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die Bildung von 90 % Lithium-benzyltrihydridoborat (89) und 10 % LiBH_4 an. Nun wurden unter Eiskühlung 7.2 g (75.0 mmol) Me_3NHCl zugegeben und bis zur Beendigung der H_2 -Entwicklung bei RT gerührt. Vom gebildeten, farblosen Niederschlag (LiCl) wurde abfiltriert. (3.2 g, 75 mmol). Das ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B} = -1.5$ ppm, t, $^1J_{\text{BH}} = 100$ Hz, $\delta^{11}\text{B} = -7.6$ ppm, q, $^1J_{\text{BH}} = 97$ Hz), zeigt die Bildung von 90 % (91) und 10 % Me_3NBH_3 an. Der Ansatz wurde mit 4x 50 ml destilliertem H_2O ausgeschüttelt und die organische Phase 1 h über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem vorsichtigen Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum bei RT erhielt man einen farblosen Rückstand, der über Nacht bei 0.1 Torr/RT getrocknet wurde. Nach dem Umkristallisieren aus n-Pentan in der Kälte erhielt man 9.74 g (85 %) (91) vom Schmelzpunkt $55-58^\circ\text{C}$. (Lit. 111 65 %, Fp. $58-60^\circ\text{C}$).

Versuch 2: Darstellung von Trimethylamin-benzylchlorboran (149)

Wie vorstehend wurden 150 mmol Benzylolithium in 100 ml n-Hexan und 150 ml Toluol frisch hergestellt. Zu dieser Lösung gab man 15.6 g (136 mmol) Triethylamin-boran und ließ 60 min. unter Rückfluß kochen. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum hatten sich 90 % Lithiumbenzyltrihydridoborat und 10 % LiBH_4 ge-

bildet, die durch Zugabe von 14.4 g (150 mmol) Me_3NHCl in (91) und Me_3NBH_3 übergeführt wurden. Diese Lösung von (91) wurde mit einer Lösung von 35.5 g (140 mmol) Iod in 310 ml Toluol bei 0°C in drei Stunden versetzt. Es kam zur Bildung eines farblosen Niederschlags. Der Ansatz wurde nun wechselweise mit H_2O dest. und CH_2Cl_2 versetzt, bis kein Rückstand mehr vorhanden war. Die abgetrennte organische Phase wurde über Nacht mit MgSO_4 getrocknet. Wäßrige und organische Phasen wurden ^{11}B -NMR-spektroskopisch überprüft. In der Toluol/ CH_2Cl_2 -Phase trat nur ein Signal bei +5.8 ppm ($^1\text{J}_{\text{BH}} = 113 \text{ Hz}$, d) auf, während in der wäßrigen Phase ein Singulett bei 9.0 ppm und ein Dublett bei 8.0 ppm beobachtet wurden (die Kopplungskonstante konnte nicht bestimmt werden, da die beiden Signale nicht genügend aufgelöst waren). Bei letzteren Signalen dürfte es sich um eine wasserlösliche Boratspezies handeln (vgl. Lit. 95). Die organische Phase wurde weitestgehend eingeeengt und in der Kälte mit Pentan versetzt. Man erhielt 21.7 g (110 mmol) eines leicht gelblichen Pulvers von (149) mit dem Schmelzpunkt $129\text{--}131^\circ\text{C}$. Bezogen auf eingesetztes $\text{Et}_3\text{N-BH}_3$ sind dies 81 %. Das Rohprodukt fiel NMR-spektroskopisch rein an. Eine Probe wurde aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhielt feine, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $132\text{--}133^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BClN}$ (197.50, ber.)

Ber. C 60.81 % H 8.67 % N 7.09 %

Gef.^{a)} C 60.27 % H 8.99 % N 7.29 %

Gef.^{b)} C 60.77 % H 8.65 % N 7.14 %

a) Rohprodukt b) aus CH_2Cl_2 /Pentan

Versuch 3: Darstellung von Trimethylamin-benzyliodboran
(146)

Zu einer Lösung von 0.77 g (4.7 mmol) (91) in 8 ml Toluol wurde bei RT unter Rühren eine Lösung von 0.60 g (2.35 mmol) Iod in 19 ml Toluol getropft. Es bildete sich sofort ein gelblicher

Niederschlag. Die Menge des gebildeten Wasserstoffs wurde durch Einleiten in einen mit Wasser gefüllten Meßzylinder bestimmt. Man erhielt ca. 50 ml (theo. 53 ml). Der Ansatz wurde zur vollständigen Fällung von (146) mit 10 ml Pentan versetzt. Nach dem Abfritten und Trocknen bei RT/ 10^{-3} Torr erhielt man 1.20 g (146) (89 %). Eine Probe wurde aus Toluol/Pentan umkristallisiert (Fp. 110°C , Zers.).

	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BNi}$		(288.97, ber.)		
Ber. C	41.57 %	H	5.93 %	N	4.85 %
Gef. C	38.94 %	H	6.23 %	N	5.33 %

Versuch 4: Substitutionsversuche an (146)

Alle Versuche wurden im NMR-Maßstab durchgeführt und sofort ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. Die ^{11}B -NMR-Daten finden sich in Anhang 3.2.3.

Versuch 5: Reaktion von Trimethylamin-benzylboran (91) mit ICN

Vorversuche wurden im 2-5 mmol Maßstab durchgeführt. (91) wurde im jeweiligen LM gelöst und nacheinander mit stöchiometrischen Mengen Amin und ICN (als Lösung, Suspension oder fest) versetzt.

Die Verwendung von Et_3N und $n\text{-Bu}_3\text{N}$ als HI-Fänger und von Toluol, Toluol/THF, Toluol/Ether oder Benzol als Lösungsmittel führte zu keiner merklichen Bildung von (150). Es entstanden immer dunkelrotgefärbte Lösungen mit einem öligen, rotbraunen Rückstand, der nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum kein Bor enthielt. Die Lösung zeigte nur das Triplett der Ausgangsverbindung (91) ($^{11}\text{B} = -1.5 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{BH}} = 100 \text{ Hz}$). Eine Reaktion von (91) mit etherischer HCN (Überschuß) zeigte sich nicht.

In Benzol unter Verwendung von $n\text{-BuNH}_2$ zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum bei einer 1:1- Umsetzung die Bildung von ca. 60 % Trimethylamin-benzylcyanohydridoboran an ($\delta^{11}\text{B} = -2.4 \text{ ppm}$, $d, 110 \text{ Hz}$)

Versuch 6: Darstellung von Trimethylamin-isopropylboran
(159)

112 mmol Isopropyllithium in 200 ml n-Hexan wurden bei -78°C langsam mit 15.7 ml (112 mmol) Dimethylsulfid-boran versetzt. Vom ausgefallenen LiBH_4 wurde abfiltriert. Nach Zusatz von 20 ml THF wurden 17.5 g (112 mmol) Me_3NHCl bei 0°C zugegeben. Nach Beendigung der H_2 -Entwicklung wurden die Lösungsmittel im Vakuum bei RT abkondensiert. Aus dem öligen Rückstand destillierte bei 0.2 Torr/ 28°C 9.30 g (159) (72 %) (Lit. 65 %, Kp. -, Kurzwegdestillation) als NMR-spektroskopisch reine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

NMR-Daten von (159)

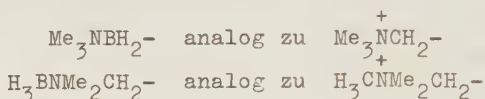
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] = 2.2, t	$^1\text{J}_{\text{BH}} = 97 \text{ Hz}$	THF/Hexan
1.7, t	95 Hz	CDCl_3
$\delta^1\text{H}$ [ppm] = 0.90, d CH_3C	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$	CDCl_3
1.67, d BH_2	$^3\text{J}_{\text{HH}} = 3.7 \text{ Hz}$	
2.57, s CH_3N		
0.7 ,m CH		
$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] = 52.4, CH_3N		CDCl_3
24.9, CH_3C		
18.2 BCH		

Versuch 7: Reaktion von (159) mit ICN

Vorversuche zeigten die Bildung von $\text{Me}_3\text{NBH}(\text{CN})\text{CHMe}_2$ durch Reaktion von (159) mit n-BuNH₂ und festem ICN in Benzol in ca. 80 proz. Ausbeute an (NMR-Spektroskopisch, $\delta^{11}\text{B} = -0.7 \text{ ppm}$, d, $\text{J}_{\text{BH}} \approx 110 \text{ Hz}$).

Zusammenfassung der Ergebnisse

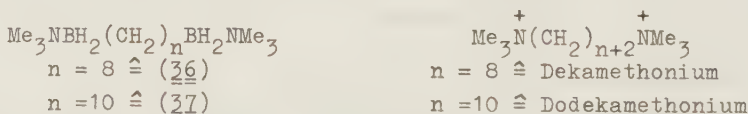
In der vorliegenden Arbeit wurden zu einer möglichst re-
presentativen Auswahl von Pharmaka, die das periphere Ner-
vensystem beeinflussen, entsprechende Boranaloga darge-
stellt. Analogie bedeutet in diesem Zusammenhang, daß gezielt
Ammoniumgruppen durch isoelektronische und isostere Amin-
Boran-Einheiten ersetzt wurden.



Außerdem wurden Reaktionen an vierfachkoordinierten Borver-
bindungen untersucht, was zu einer neuen Darstellungsmetho-
de von Alkyltrihydridoboraten und der entsprechenden Trimeth-
thylamin-Alkylborane führte.

Boranaloga zu quaternären Ammoniumverbindungen

Als Boranaloga der bisquaternären Ammoniumverbindungen "Deka-
und Dodekamethonium" wurden die beiden Trimethylamin-Alkyl-
borane (36) und (37) dargestellt



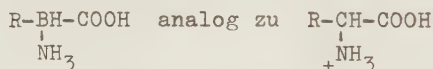
Die Synthese konnte im "Eintopfverfahren" in hohen Ausbeuten
durchgeführt werden. Im ersten Schritt wurden durch Hydrobo-
rierung der entsprechenden Diene mit Catecholboran die α, ω -
Bis(1.3.2-benzodioxaboryl)alkane dargestellt. Führt man die-

gleich der beiden Analogieprinzipie mit der Kohlenstoffverbindung.

An Hand des Vergleichs der ^1H -NMR-Daten von jeweiligem Amin, Amin-Boran und Ammoniumsalz erhielt man Hinweise, daß sich mit der Adduktbildung eine relativ starke positive Partialladung ausbildet (insgesamt natürlich ein Dipolmoment), was zu Hoffnungen Anlaß gibt, daß, wenn auch geringfügig, Wechselwirkungen mit einem Rezeptorprotein auftreten. (s. Kap. 2,3)

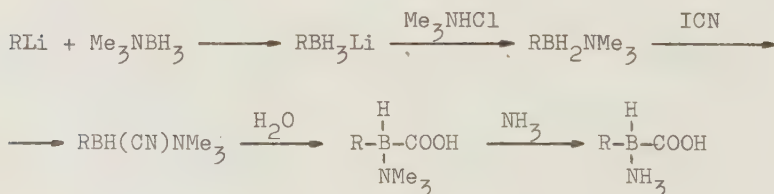
Boranaloga zu Aminosäuren

Für die Darstellung von boranalogen Aminosäuren konnte ein



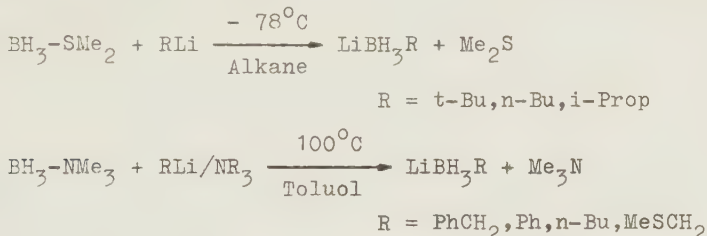
vielversprechender Weg aufgezeigt werden.

Über die Substitution an BH_3 -Addukten lassen sich die gewünschten Reste R der Bora-Aminosäure einführen und in das entsprechende Trimethylamin-Alkylboran überführen. Dies reagiert mit ICN unter HI-Entwicklung zum Trimethylamin-Alkylcyanboran. Die anschließende Hydrolyse und der Aminaustausch sind in der Literatur beschrieben. (s. Anhang)

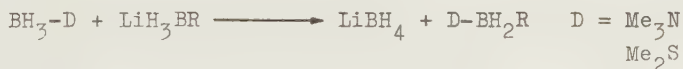


Lithiumalkyltrihydridoborate

Alkyl-lithiumverbindungen lassen sich im unpolaren Medium mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ und $\text{BH}_3\text{-NMe}_3$ unter bestimmten Bedingungen zu den entsprechenden Lithiumalkyltrihydridoboraten RBH_3Li umsetzen.

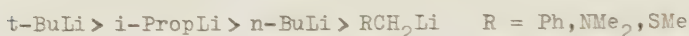


Die Reaktion läuft nach einer nukleophilen Substitution am BH_3 -Addukt durch ein Carbanion ab. Auf Grund der größeren Stabilität des Amin-Adduktes und der damit verbundenen höheren Aktivierungsenergie ist eine wesentlich höhere Temperatur bei der Substitution an Me_3NBH_3 als an Me_2SBH_3 nötig. Als Konkurrenzreaktion tritt in beiden Fällen eine Hydridübertragung von LiH_3BR auf ein weiteres Molekül BH_3 -Addukt auf.



Diese Reaktion spielt aus eben angeführten Gründen im Falle des Me_3NBH_3 eine untergeordnete Rolle. Bei der Umsetzung mit BH_3SMe_2 kann sie gegebenenfalls zur Hauptreaktion werden. Durch kinetische Steuerung (tiefe Temperatur, lange Reaktionszeiten) läßt sich die Hydridübertragung jedoch weitgehend unterbinden.

In einer weiteren Nebenreaktion wurde in Abhängigkeit von eingesetztem RLi in unterschiedlichem Maße eine Deprotonierungsreaktion am BH_2 -Addukt beobachtet. Man erhielt folgende Reihe mit abnehmender Deprotonierungsaktivität:



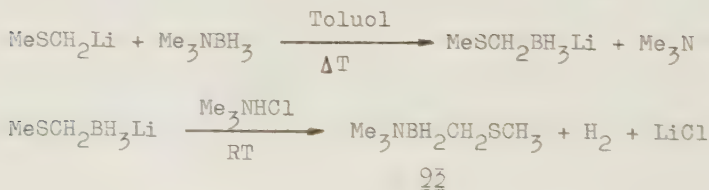
In dieser Reihenfolge nehmen - gleiche Reaktionsbedingungen vorausgesetzt - Basizität ab und Nukleophilie zu. Ebenso verringert sich die Sperrigkeit der Carbanionen. Somit erklärt sich die Neigung der Lithiumalkyle, in obiger Reihenfolge zunehmend substituierend zu wirken. (Kap. 5)

Die Auswertung der NMR-Daten der isolierten Lithiumalkyl-trihydridoborate erlaubte erstmals die Abschätzung des α - und β -Effekts einer BH_2 -Gruppe auf die benachbarten C-Atome. Der α -Effekt beträgt + 2 ppm, der β -Effekt + 12 ppm.

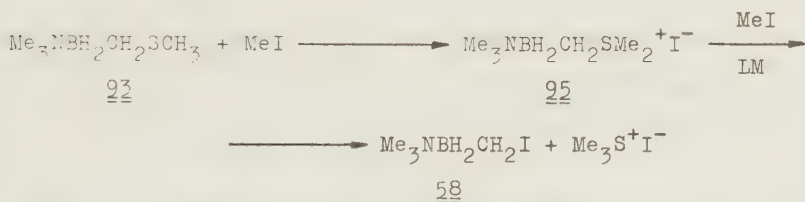
Umgekehrt gelang es den α -, β - und γ -Effekt von C-Atomen auf die ^{11}B -chemische Verschiebung zu ermitteln. Man erhielt: α -Effekt = +10 ppm, β -Effekt = +3 ppm, γ -Effekt = -0.3 ppm.

α -C-substituierte Trimethylamin-Methylborane

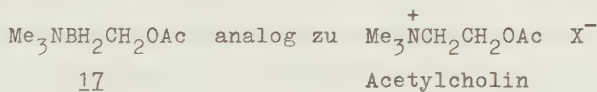
Trimethylamin-methylthiomethylboran (22) läßt sich aus Me_3NBH_2 und Methylthiomethylolithium über die Stufe des Alkyltrihydridoborats darstellen.



(93) sollte durch gezielte Abspaltung von MeS^- nach folgender Gleichung in Trimethylamin-iodmethylboran (58) übergeführt werden.

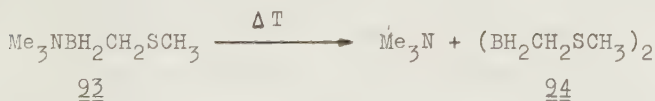


(58) nämlich könnte als Vorläufer für Bora-Acetylcholin (17) dienen.



(93) besitzt jedoch ein besonders nukleophiles Schwefelatom, was durch den +I-Effekt der Me_3NBH_2 -Gruppe hervorgerufen wird. (95) bildet sich somit sehr leicht und läßt sich nicht mehr weiter in (58) und Me_2S spalten.

$\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (93) zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum unter Me_3N -Abspaltung und Ausbildung des kristallinen Dimeren Methylthiomethylborans (94).



Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß (94) in der trans-(e,e)-Dimethyl-Sesselform kristallisiert. In Lösung stellt sich ein temperatur- und lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht mit der trans(a,a)-Dimethyl-Sesselform ein. (Kap. 4)

Literaturverzeichnis

- 1) H.P.Jaspersen und M.Schlumpf, Schweiz.Apotheker-Ztg. 187, 496(1969).
- 2) G.J.Locker, Amer.J.Roentgenol. 36, 1(1936).
- 3) W.Kliegel, Die Pharmazie 27, 1(1972).
- 4) A.H.Soloway, Progress in Boron Chemistry I, 203 ff Pergamon Press, Oxford 1964.
- 5) R.Hütter, W.Keller-Schierlein, F.Knüsel, V.Prelog, G.C.Rodger, P.Suter, G.Vogel, W.Voser und H.Zähner, Helv.Chim. Acta 50, 1533(1967).
- 6) D.O.Dunitz et al., Helv.Chim.Acta 54, 1709(1871).
- 8) R.N.Lindquist und A.C.Nguyen, J.Amer.Chem.Soc. 99, 6435(1977).
- 7) D.S.Matteson et al., J.Org.Chem. 43, 950(1978).
- 9) B.F.Spielvogel, M.K.Das, A.T.McPhail und J.H.Hall, J.Amer.Chem.Soc. 102, 6343(1980).
- 10) B.F.Spielvogel, L.Wojnowich, M.K.Das, A.T.McPhail, K.D.Hargrave, J.Amer.Chem.Soc. 98, 5702(1976).
- 11) B.F.Spielvogel, F.Harchelroad, Jr., P.Wisian-Neilson, J.Inorg.Nucl.Chem. 41, 1223(1979).
- 12) B.F.Spielvogel, J.H.Hall, C.O.Starnes, P.Wisian-Neilson, M.K.Das, L.Wojnowich, J.Pharm.Sci. 68, 685(1979).
- 13) R.Tacke, und W.Wannagat, Topics in Current Chemistry 84, 1(1979).
- 14) E.Reimann, Deutsche Apotheker-Ztg. 46, 1743(1978).
- 15) S.Gronowitz, T.Dahlgren, J.Namtvedt, C.Roos und G.Rosen, Acta Pharm. Suecica 8, 623(1971).
- 16) C.J.Cavallito, Ann.N.Y.Acad.Sci. 144, 900(1967).
- 17) R.B.Barlow und A.Zoller, Br.J.Pharm.Chemother. 23, 131 (1964).

- 18) L.S.Goodman und A.Gilman, The Pharmacological Basis of Therapeutics, MacMillan Publishing Co., Inc. 1975 Chapt. 28, Neuromuscular blocking agents.
- 19) E.Schröder, C.Rufer und R.Schmiechen, Arzneimittel-chemie I, G.Thieme Verlag Stuttgart 1976, Kap. 2, Neurotransmitter.
- 20) O.T.Beachley und B.Washburn, Inorg.Chem. 14, 120(1975).
- 21) M.F.Hawthorne, J.Amer.Chem.Soc. 83, 831(1961).
- 22) D.E.Young und S.G.Shore, J.Amer.Chem.Soc. 91, 3497(1961).
- 23) G.Gragg, Organoboranes in Org. Synth. I 200/6, New York, M.Dekker, Inc. 1973.
- 24) H.C.Brown und S.K.Gupta, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1816(1971).
- 25) H.C.Brown und S.K.Gupta, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4062(1971).
- 26) H.C.Brown und N.Ravindran, J.Amer.Chem.Soc. 95, 2396 (1973)
- 27) C.F.Lane und G.W.Kabalka, Tetrahedron 32, 981(1976).
- 28) H.C.Brown, Org.Synth. via Boranes, S. 63, John Wiley & sons, 1975.
- 29) D.S.Matteson, Organomet.Chem.Review 1, 1(1966).
- 30) R.Köster, Angew.Chem. 71, 31(1951).
- 31) R.Köster, Angew.Chem. 69, 684(1957).
- 32) H.Nöth und W.Winterstein, Chem.Ber. 108, 3807(1975).
- 33) D.F.Ewing, Org.Magnet.Reson. 12, 499(1979).
- 34) R.Goetze, H.Nöth, H.Pommerening, D.Sedlak und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 114, 1884(1981).
- 35) A.Meller, Organomet.Chem.Review, 2, 1(1967).
- 36) N.F.Zettler, H.D.Hausen und H.Hess, Acta Cryst. B 30, 1876(1974).

- 37) P.J.Bratt, K.R.Seddon und J.A.Steer, Inorg.Chim.Acta 10, 191(1974).
- 38) J.D.Odom, J.A.Barnes, B.A.Hudgens und J.R.Durig, J.Phys.Chem. 78, 1503(1974).
- 39) D.H.Williams und I.Fleming, Spektroskopische Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag-Stuttgart, 1971, Kap. 3, Infrarotspektren.
- 40) Lit. 95)
- 41) R.Hoffmann, J.Chem.Phys. 40, 2474(1964).
- 42) H.Nöth und H.Beyer, Chem.Ber. 93, 939(1960).
- 43) R.W.Parry und R.Weaver, Inorg.Chem. 5, 713(1966).
- 44) Lit. 19) S. 31 ff.
- 45) Lit. 18) S. 467 ff.
- 46) H.Günther, NMR-Spektroskopie, S. 172 ff, Georg Thieme Verlag-Stuttgart, 1973.
- 47) Lit. 46) S. 107 ff.
- 48) Varian FT 80 A, Simulationsprogramm SIMEQ
- 49) Lit. 18) S. 575 ff.
- 50) W.Forth, D.Henschler und W.Rummel, Pharmakologie und Toxikologie, S. 614, B.J.-Wissenschaftsverlag 1977.
- 51) Patent Hoffmann-LaRoche&Co.AG, Chem.Abstr. 43, 4702e (1949).
- 52) M.Protiva, J.Plíml und P.Flingova, Chem.Listy 47, 1197 (1953).
- 53) H.M.Wuest und E.H.Sakal, J.Amer.Chem.Soc. 73, 1210(1951).
- 54) Lit. 18), S. 414.
- 55) Lit.18), S. 445 ff.
- 56) D.W.Badger, Diss.Abstr.Intern.B 30, 4023(1970).
- 57) L.E.Tammelin, Acta Chem.Scand. 11, 487(1957).

- 58) T.Tkaczynski, Acta Pol. Pharm. 24, 463(1967).
- 59) H.C.Brown und R.L.Sharp, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2915(1968).
- 60) D.J.Pasto, J.Hickman und T.C.Cheng, J.Amer.Chem.Soc. 90, 6259(1968).
- 61) N.E.Miller und D.L.Reznicek, Inorg.Chem. 8, 275(1969).
- 62) N.E.Miller, J.Amer.Chem.Soc., 88, 4284(1966).
- 63) N.E.Miller, M.D.Murphy und D.L.Reznicek, Inorg.Chem. 5, 1832(1966).
- 64) N.E.Miller und J.C.McMullen, Inorg.Chem. 9, 2291(1970).
- 65) R.Köster und B.Rickborn, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2782(1967).
- 66) D.S.Matteson und T.C.Cheng, J.Org.Chem. 33, 3055(1968).
- 67) D.S.Matteson und K.Arne, J.Amer.Chem.Soc. 100, 1325 (1978).
- 68) D.S.Matteson und D.Majundar, J.Organomet.Chem. 170, 259 (1979).
- 69) a) T.Taeger, Dissertation, Universität München, 1977.
b) H.Nöth und T.Taeger, J.Organomet.Chem. 142, 281(1977).
- 70) W.Biffar, Dissertation, Universität München, 1981.
- 71) J.E.Douglass, J.Amer.Chem.Soc. 86, 5431(1964).
- 72) G.E.Ryschkewitsch, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3145(1967).
- 73) G.E.Ryschkewitsch und K.C.Nainan, J.Amer.Chem.Soc. 91, 330(1969).
- 74) D.L.Reznicek, Dissertation, University of South Dakota, 1970, Diss.Abstr.Intern.B 31, 6483(1971).
- 75) P.J.Bratt, M.P.Brown und K.R.Seddon, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 2164(1974).
- 76) H.Gilman und R.G.Jones, Org.React. 6, 339(1960).
- 77) L.Larson und T.H.Hseu, Inorg.Chem. 14, 330(1975).

- 78) E.J.Corey und D.Seebach, J.Amer.Chem.Soc. 31, 4097(1966).
- 79) T.Wartik und H.J.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 75, 835 (1953).
- 80) E.Wiberg, J.E.F.Evans und H.Nöth, Z.Naturf. 13b, 265 (1958).
- 81) Z.I.Zakharkin, U.S.S.R. 125548(1960).
Chem.Abstr. 14125(1960).
- 82) R.Köster, P.Binger, G.Benedikt und G.W.Rothemund, Lieb.Ann.Chem. 717, 21(1968).
- 83) A.R.Gatti und T.Wartik, Inorg.Chem. 5, 2075(1966).
- 84) P.C.Keller, Inorg.Chem. 10, 2256(1971).
- 85) D.J.Peterson, J.Amer.Chem.Soc. 32, 1717(1967).
- 86) H.C.Brown, B.Singaram und C.P.Mathew, J.Org.Chem. 46, 2712(1981).
- 87) G.G.Eberhardt und W.A.Butte, J.Amer.Chem.Soc. 29, 2928 (1964).
- 88) R.Schaeffer und L.J.Todd, J.Amer.Chem.Soc. 87, 488(1965).
- 89) J.B.Stothers, "Carbon-13-Spectroscopy" in Org.Chemistry Vol.24, Ed.: A.T.Blomquist und H.Wassermann, Academic Press, New York-London, 1972.
- 90) B.F.Spielvogel und J.M.Purser, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5294(1967).
- 91) H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 107, 3070(1974).
- 92) C.Rüchardt und H.D.Beckhaus, Angew.Chem. 92, 417(1980).
- 93) S.Brownstein, K.K.Ingold, J.Dunogues und D.Linday, J.Amer.Chem.Soc. 99, 1073(1977).
- 94) C.Rüchardt, H.D.Beckhaus und G.Hellman, Chem.Ber. 111, 72(1978).
- 95) H.Nöth und B.Wrackmeyer, "NMR-Basic Principles and Progress", Bd.14 (1978), Herausgeber: P.Diehl, E.Fluck und R.Kosfeld, Springer Verlag Berlin, 1978.

- 96) D.E.Young, G.E.McAchræn und S.G.Shore, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4390(1966).
- 97) H.C.Brown, G.W.Kramer, J.L.Hubbard und S.Krishnamurty, J.Organomet.Chem. 188, 1(1980).
- 98) Unveröffentliche Ergebnisse, H.Nöth, H.Vahrenkamp und B.Wrackmeyer, 1976.
- 99) W.Haubold, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1975.
- 100) C.W.Heitsch, Inorg.Chem. 4, 1019(1965).
- 101) D.E.Walmsley, W.L.Budde und M.F.Hawthorne, J.Amer.Chem. Soc. 93, 3150(1971)
- 102) E.J.Corey und M.Jantelat, Tetrahedron Lett. 1968, 5787.
- 103) R.G.Jones und H.Gilman, Org.Reactions 6, 339(1951).
- 104) G.E.Ryschkewitsch und K.C.Nainan, Inorg.Chem. 8, 2671 (1969).
- 105) H.C.Kelly und J.A.Underwood, Inorg.Chem. 8, 1202(1969).
- 106) S.R.Gum, J.Phys.Chem. 69, 1010(1965).
- 107) R.K.Hertz, H.D.Johnson und S.G.Shore, Inorg.Chem. 12, 1875(1973).
- 108) D.Sedlak, Diplomarbeit, Universität München, 1979.
- 109) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IX, S,Se,Te-Verbindungen, S. 171 ff, Georg Thieme Verlag-Stuttgart, 1976.
- 110) Methodicum Chemicum, Bd. 7, Hauptgruppenelemente und deren Verbindungen, S. 676 ff, Georg Thieme Verlag-Stuttgart, 1976.
- 111) M.F.Hawthorne, J.Amer.Chem.Soc. 83, 831 (1961).
- 112) H.Nöth und H.Beyer, Chem.Ber. 93, 2251(1960).
- 113) K.Takahashi, Y.Kondo und R.Asami, Org.Magnet.Res. 6, 580(1974).
- 114) H.Watanabe und K.Nagasawa, Inorg.Chem. 6, 1068(1967).

- 115) J.R.Berschied, Jr. und K.F.Purcell, Inorg.Chem. 9, 624(1970).
- 116) W.J.L.Lehmann, J.Mol.Spektr. 7, 261(1961).
- 117) J.D.Kennedy und W.McFarlane, J.C.S.Chem.Comm. 1974, 983.
- 118) H.A.Bent, Chem.Rev. 61, 275(1961).
- 119) G.E.Ryschkewitsch und B.R.Gragg, Inorg.Chem. 15, 1209 (1976).
- 120) Gmelinhandbuch, Borverbindungen, Teil 14, Borwasserstoffverbindungen, 120 ff, Ergänzungswerk 45, Springerverl. 1977..
- 121) H.Nakamura, Y.Iitaka, T.Kitahara, T.Okazaki und Y. Okami, J.Antibiotics 30, 714(1977).
- 122) Y.Okami, T.Okazaki, T.Kitahara und H.Umezawa, J.Antibiotics 29, 1019(1976).
- 123) H.Nöth und H.Beyer, Chem.Ber. 93, 928(1960).
- 124) M.P.Brown, R.W.Hesltine, P.A.Smith und P.J.Walker, J.Chem.Soc.A 1970, 410.
- 125) E.Zmaczynski, Chem.Ber. 59, 710(1926).

D a n k

Mein Dank gilt allen Mitgliedern des Arbeitskreises, für Ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Insbesondere die vielen anregenden Diskussionen mit den Herren M.Seitz, Dr.W.Storch und Dr.B.Wrackmeyer brachten mich immer einen Schritt weiter.

Bei der Aufnahme vieler NMR-Spektren unterstützten mich Frl. H.Bauer, Frl. Eichin, Frl. A.Se bald, Frau Jontczak und die Herren K.Anton, R.Rurländer, Dr.R.Staudigl und Dr.B.Wrackmeyer. Die Elementaranalysen wurden von Frau Moser und Herrn Schönauer durchgeführt, die IR-Spektren von Frau Hanatschek aufgenommen. Dank gebührt auch den Studenten, die im Rahmen Ihrer Fortgeschrittenenausbildung durch großes experimentelles Engagement diese Arbeit weitgehend mitgestalteten. Es waren dies Frl. E. Hanecker, Frl. B.Vogt, Frl. K.Weyh und die Herren A.Vass, D. Meier-Radun und S.Lochschmidt.

Frl. R.Wagner möchte ich für die Anfertigung eines großen Teils der Zeichnungen danken.

Zu besonderem Dank bin ich letztlich meiner Frau verpflichtet, die den größten Teil der mühevollen Schreibarbeit in kurzer Zeit erledigte.

Lebenslauf

Am 07. Februar 1953 wurde ich als erstes von drei Kindern des Bankbeamten Alois Sedlak und seiner Frau Liselotte, geb. Friedl in Passau geboren. Von 1959 bis 1963 besuchte ich die Volksschule in Augsburg, von der ich im September 1963 in das Humanistische Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg überwechselte. Meine Schulausbildung beschloß ich im Mai 1972 mit der Reifeprüfung.

Von Juli 1972 bis September 1973 legte ich in Sonthofen meinen Grundwehrdienst ab.

Im November 1973 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München das Studium der Chemie. Die Diplomchemiker-Vorprüfung wurde im April 1976 abgelegt, die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung im Mai 1978. Von Juli 1978 bis April 1979 führte ich bei Prof.Dr.H.Nöth im Institut für Anorg. Chemie der Universität meine Diplomarbeit durch.

Mai bis August 1979 verbrachte ich bei CS Tanner/CIBA-GEIGY in Greenville, S.C./USA zur Fortbildung auf dem Gebiet der Textilchemie.

Von September 1979 bis Dezember 1981 arbeitete ich unter Anleitung von Prof.Dr.H.Nöth an der vorliegenden Dissertation. Seit 01. September 1979 bin ich als vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorg. Chemie tätig. Seit dem 27. Juni 1980 bin ich mit Karin Sedlak, geb. Bachmayer verheiratet.

